

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОТИК МИХАЙЛО МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 544.6.076

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Високоточне локальне електроосадження міді  
для електрохімічного 3D-друку**

161 – Хімічні технології та інженерія  
16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ М.М. Котик

Науковий керівник: Васильєв Георгій Степанович, професор, доктор технічних наук

Київ – 2026

## Анотація

*Котик М.М.* Високоточне локальне електроосадження міді для електрохімічного 3D-друку

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2026.

### Актуальність дослідження

Адитивне виробництво або 3D-друк – це технологія виробництва, що стрімко розвивається. Вона дозволяє швидко виготовляти складні деталі використовуючи агрегаційний підхід, коли виріб створюють покроковим з'єднанням часток конструкційного матеріалу. У 3D-друці застосовується широке різноманіття матеріалів, від полімерів до композитів, і цей спектр зростає. Однак, адитивне виробництво з металу залишається проблемою для багатьох галузей промисловості.

Традиційні технології адитивного виробництва з металів, такі як лазерне спікання, лазерне або електронно-променевого плавлення та струменеві методи нанесення потребують високих енергетичних витрат, спеціальних умов та підготовки витратних матеріалів. Технології електрохімічного 3D-друку (Electrochemical Additive Manufacturing, ECAM) розглядаються як перспективна альтернатива для таких методів. Електрохімічне осадження здійснюється при кімнатній температурі та атмосферному тиску, що зменшує енергоємність процесу у 10–20 разів. ECAM не потребує нагрівання матеріалу до температур плавлення, а формування металевого шару відбувається через контрольований електрохімічний процес відновлення іонів. Це дозволяє отримувати високочисті, рівномірні та щільні метали без термічних деформацій, окиснення чи залишкових напружень, притаманних термічним методам.

Електрохімічний 3D-друк забезпечує унікальну перевагу – атомарну точність керування ростом шару, можливість локального осадження в межах мікрокапіляра та формування металів без плавлення. Процес може бути повністю масштабований і керований через електричний струм, концентрацію іонів та геометрію подачі електроліту, що відкриває нові можливості для адитивного виготовлення мікрокомпонентів із високою точністю позиціонування (3–10 мкм).

Таким чином, електрохімічний 3D-друк поєднує високу просторову роздільну здатність, низьку енергоємність і можливість формування багат шарових структур із різних металів у єдиному процесі без використання високих температур. Його розвиток є важливим етапом на шляху до створення низькотемпературних адитивних технологій, придатних для мікроелектроніки, сенсорних систем, біомедичних імплантатів та гнучких провідників.

Ефективне впровадження електрохімічного 3D-друку потребує глибокого наукового обґрунтування процесів локального електроосадження з малогабаритним рухомим анодом, зокрема встановлення взаємозв'язку між електрохімічними, геометричними та кінематичними параметрами процесу і структурно-функціональними властивостями отриманих матеріалів. Отже, актуальність дисертаційної роботи обумовлена необхідністю створення науково обґрунтованої методології керування процесами локального електрохімічного осадження в умовах обмеженого об'єму електроліту, що дозволить підвищити точність, рівномірність і відтворюваність формування металевих структур при мінімальних енергетичних затратах.

### **Методи дослідження**

Робота базується на поєднанні теоретичного моделювання електрохімічних процесів у середовищі *COMSOL Multiphysics* та експериментальної апробації при електрохімічному 3D-друці. Вплив складу електроліту на його розсіювальні здатності досліджували методами потенціодинамічної поляризації та кондуктометрії із застосуванням

потенціостату-гальваностату VersaStat3-200 з модулем імпедансу. Сформовані методом електрохімічного 3D-друку об'єкти аналізували із використанням методів 3D-профілометрії, оптичної та електронної мікроскопії. Структуру електрохімічно надрукованих матеріалів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу, корозійну стійкість визначали методом поляризаційного опору, твердість - методом вдавлювання індентора Берковича. Для обробки та аналізу даних виконували в середовищах MS Excel та OriginLab.

### **Основні результати**

На процес локального електроосадження впливають такі фактори: електричні (густина струму, розподіл електричного поля між катодом і анодом, напруга на електродах та відстань між ними), хімічні (склад електроліту, концентрація основного компоненту, наявність в розчині добавок), фізичні (температура, властивості поверхні катода), масообмінні (перемішування електроліту, швидкість дифузії електродів до поверхні катода).

Встановлено, що вплив електропровідності електроліту, нахилу катодної поляризаційної кривої та відстані між капіляром і поверхнею осаження на розподіл товщини осаду є нелінійним. Для забезпечення осаження міді в межах робочої зони капіляра з точністю понад 95 % необхідно дотримуватись таких умов: відстань між краєм капіляра та поверхнею не більше 0,5 мм, електропровідність електроліту не перевищує 0,02 См/см, а нахил катодної поляризаційної кривої має бути не меншим за 2000 мА/(В·см<sup>2</sup>).

Досліджено вплив складу електроліту на поляризаційні характеристики катодного процесу осаження міді. Експериментально встановлено, що варіювання концентрації іонів Cu<sup>2+</sup>, сірчаної кислоти та KCl практично не спричиняє помітних змін нахилу катодної поляризаційної кривої в умовах локального електроосадження. Водночас введення поверхнево-активних речовин, зокрема желатину та добавки RUBIN T-200, суттєво впливає на кінетику катодного процесу, змінюючи характер перебігу електродної реакції. Експериментально встановлено оптимальний склад електроліту (200 г/дм<sup>3</sup>

$\text{CuSO}_4$ ,  $60 \text{ г/дм}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ г/дм}^3$   $\text{KCl}$  та добавка RUBIN T-200), в якому досягнутий обернений нахил катодної поляризаційної кривої становить  $2120 \text{ mA}/(\text{V}\cdot\text{cm}^2)$ .

Морфологічний аналіз показав, що при густині струму  $10\text{--}20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  формуються рівномірні дрібнокристалічні осади зі світлим блиском, тоді як підвищення густини до  $40\text{--}50 \text{ mA}/\text{cm}^2$  спричиняє формування грубозернистої структури та збільшення внутрішніх напружень. При густині струму понад  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$  спостерігається утворення пористих і тріщинуватих осадів, що свідчить про зниження когезійної міцності. Оптимальна густина струму для стабільного локального осадження міді не перевищує  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Методом 3D-профілометрії підтверджено відповідність між експериментальними та розрахунковими профілями осадженого металу. Відхилення товщини у периферійних зонах пояснюється появою розтягувальних внутрішніх напружень, зумовлених вбудовуванням поверхнево-активних речовин у кристалічну решітку металу.

Мідь, надруковану за допомогою 3D-друку, порівнювали з виготовленою за металургійною технологією. Рентгенівський дифракційний аналіз показує основні характерні піки кристалічних ґраток міді. Морфологічні дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) показують на порядок більші кристаліти міді, надрукованої за допомогою 3D-друку, порівняно з гальванічним методом виготовлення, завдяки імпульсному режиму 3D-друку та гальванічною технологіями. Методом SEM та XRD аналізу виявлено, що локально осаджена мідь має кристаліти на порядок більші, ніж гальванічна, через те, що внаслідок циклічного руху малогабаритного анода над поверхнею катода при 3D-друці осадження відбувається в імпульсно-подібному режимі. Також встановлено, що у при локальному осадженні міді формується переважна кристалографічна орієнтація у напрямку (311), тоді як у гальванічній міді домінує орієнтація (111).

Виміряні механічні властивості електроосадженої міді. Мікротвердість за шкалою Мейєра становить  $3,1\text{--}3,3 \text{ ГПа}$ , модуль Юнга  $100,1\text{--}97,1 \text{ ГПа}$  та

коефіцієнти пластичності 0,88-0,87. Властивості електрохімічно осадженої та надрукованої за допомогою 3D-друку міді дуже близькі.

Корозійну стійкість друкованої міді оцінювали в розчині NaCl з концентрацією 3,5%. Методом поляризаційного опору показано, що швидкість корозії надрукованої міді становить 7,4 мА/см<sup>2</sup>, що нижче за швидкість корозії металургійної міді 11,1 мА/см<sup>2</sup>, але трохи вище за швидкість корозії міді, отриманої гальванічним методом - 6,9 мА/см<sup>2</sup>.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Наукова новизна результатів досліджень полягає у розробленні комплексного підходу до моделювання та експериментальній верифікації параметрів локального електроосадження, а також у порівняльному дослідженні фізико-механічних властивостей міді, отриманої методом електрохімічного 3D-друку з міді.

1. Методом комп'ютерного моделювання у середовищі COMSOL Multiphysics вперше визначено та обґрунтовано параметри, які забезпечують локальне осадження міді на 85 % в області, обмеженій діаметром капіляра. Для сульфатного електроліту це: відстань між краєм капіляра та поверхнею не перевищує 0,5 мм, електропровідність електроліту не перевищує 0,02 См/см, нахил катодної поляризаційної кривої є не меншим за 2000 мА/(В·см<sup>2</sup>).

2. Методом SEM та XRD аналізу виявлено, що локально осаджена мідь має кристаліти на порядок більші, ніж гальванічна, через те, що внаслідок циклічного руху малогабаритного анода над поверхнею катода при 3D-друці осадження відбувається в імпульсно-подібному режимі. Також встановлено, що у при локальному осадженні міді формується переважна кристалографічна орієнтація у напрямку (311), тоді як у гальванічній міді домінує орієнтація (111).

3. Встановлено, що мікротвердість Майєра (3,1–3,3 ГПа), модуль Юнга (100,1–97,1 ГПа) та коефіцієнти пластичності (0,88–0,87) гальванічної та локально осадженої міді є дуже близькими. При цьому мікротвердість електрохімічно осадженої міді приблизно на 50% вища, ніж у металургійної міді.

4. Визначено, що швидкість корозії локально осадженої міді ( $7,4 \text{ mA/cm}^2$ ) займає проміжне положення між металургійною ( $11,1 \text{ mA/cm}^2$ ) та гальванічною міддю ( $6,9 \text{ mA/cm}^2$ ) у 3,5 % розчині NaCl. Електрохімічно осаджена мідь демонструє приблизно на 35% вищу корозійну стійкість, ніж металургійна.

### **Практичне значення роботи.**

Результати роботи безпосередньо можуть бути використані для конструювання системи електрохімічного 3D-друку, що є новим та перспективним напрямом у виробництві металевих деталей. Ця технологія дозволяє виготовляти металеві вироби за кімнатної температури, що суттєво зменшує енергетичні витрати порівняно з високоенергетичними методами, такими як селективне лазерне плавлення чи електронно-променеве плавлення.

Підібрано та верифіковано оптимальний склад сульфатного електроліту міднення, який дозволяє досягти необхідних електрохімічних характеристик. Обраний електроліт містить  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4$ ,  $60 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$  та добавку RUBIN T-200. Величина оберненого нахилу катодної поляризаційної кривої для цього складу становить  $2120 \text{ mA/(V}\cdot\text{cm}^2)$ . Обраний склад електроліту забезпечує локальне осадження металічної міді в межах робочого капіляра на рівні не менше ніж 95%.

Експериментально підтверджено, що об'єкти з міді, отримані методом електрохімічного 3D-друку, мають фізико-хімічні властивості, які є порівнянними або навіть кращими за властивості міді, яка отримана традиційним металургійним методом, що дозволяє використовувати електрохімічний 3D-друк як альтернативну промислову технологію адитивного виробництва з металу.

**Ключові слова:** осадження, електроліз, вольтамперометрія, поляризація, морфологія, дифузія, функціональні матеріали, структура, поверхнева обробка, корозія.

Список публікацій здобувача.

Статті:

1. **М. Котик**, Г. Васильєв «Аналіз впливу умов локального електроосадження на точність електрохімічного 3D-друку.» Наукові вісті КПП. – 2023. -№1-2. <https://doi.org/10.20535/kpism.2023.1-2.289350>. *Наукове фахове видання України категорії Б (Здобувачем проведено експериментальні дослідження процесів, опис методики досліджень, здійснено оформлення результатів та подання статті до редакції. Васильєв Г.С. узагальнено результати досліджень та висновки, розроблено концепцію статті).*

2. **М. Kotyk**, G. Vasyliiev, V. Vorobyova, D. Uschapovskiy, & O. Linyucheva, «Influence of polarization curve slope on the accuracy of local copper electrodeposition from sulphate electrolyte» Original scientific paper. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. DOI <http://dx.doi.org/10.5599/jese.0000> Журнал цитується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2. (Здобувачем здійснено частину експериментальних досліджень та опис методик. Воробйовою В.І. здійснено представлення отриманих даних у вигляді закономірностей та їх аналіз. Ущановським Д.Ю. здійснено розроблення методики експерименту. Васильєвим Г.С. виконано аналіз отриманих результатів досліджень, оброблення даних та подання статті до редакції. Лінючевою О.В. узагальнено результати досліджень та висновки).

3. **М. Kotyk**, R. Babchuk, D. Uschapovskiy, V Vorobyova, G.Vasyliiev «Electrochemical additive manufacturing of copper parts: printed material properties vs. traditionally deposited». *Journal of Electrochemical Solid State Electrochem* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06026-x>. Журнал цитується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2. (Здобувачем здійснено частину експериментальних досліджень та опис методик. Воробйовою В.І. здійснено представлення отриманих даних у вигляді закономірностей та їх аналіз. Ущановським Д.Ю. здійснено розроблення

*методики експерименту. Васильєвим Г.С. виконано аналіз отриманих результатів досліджень, узагальнено результати досліджень та подання статті до редакції. Бабчуком Р.В. виконання програмування 3D-принтера).*

*Тези доповідей на конференціях:*

4. Котик М., Ущачовський Д., Воробйова В., Васильєв Г. Визначення оптимальних параметрів локального електроосадження міді в середовищі COMSOL MULTIPHYSICS. Збірка тез доповідей Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ, 26-29 вересня 2023 р. – С. 286-287. *(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей).*

5. Kotyk M.M., Ushchapovskyi D.Yu., Vorobyova V.I.Vasyliiev G.S. Mechanical and corrosion properties of electrochemically printed copper parts 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (May 22, 2024, Kyiv). – P. 152-155. *(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей).*

## Abstract

*Kotyk M.M.* High-precision local electrodeposition of copper for electrochemical 3D-printing

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 “Chemical Technologies and Engineering.” – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2026.

### **Relevance of the research**

Additive manufacturing, or 3D printing, is a rapidly evolving manufacturing technology that allows for the rapid production of complex parts using aggregation approach, where a product is created by stepwise joining of particles of a structural material. A wide variety of materials, from polymers to composites, are used in 3D printing, and this spectrum is growing. However, additive manufacturing from metals remains a challenge for many industries.

Traditional additive manufacturing technologies from metals, such as laser sintering, laser or electron beam melting and jet deposition methods, require high energy costs, special conditions and preparation of consumables. Electrochemical 3D-printing technologies (Electrochemical Additive Manufacturing, ECAM) are considered a promising alternative to such methods. Electrochemical deposition is carried out at room temperature and atmospheric pressure, which reduces the energy consumption of the process by a factor of 10–20. ECAM does not require heating the material to melting temperatures, and the formation of the metal layer occurs through a controlled electrochemical process of ion reduction. This allows to produce highly pure, uniform and dense metals without thermal deformation, oxidation or residual stresses inherent in thermal methods.

Electrochemical 3D printing offers the unique advantage of atomic-level control of layer growth, the ability to locally deposit within a microcapillary, and the formation of metals without melting. The process can be fully scalable and controlled through

electric current, ion concentration, and electrolyte delivery geometry, opening new possibilities for additive manufacturing of microcomponents with high positioning accuracy (3–10  $\mu\text{m}$ ).

Thus, electrochemical 3D printing combines high spatial resolution, low energy consumption, and the ability to form multilayer structures from different metals in a single process without the use of high temperatures. Its development is an important step towards the creation of low-temperature additive technologies suitable for microelectronics, sensor systems, biomedical implants, and flexible conductors.

Effective implementation of electrochemical 3D-printing requires a deep scientific substantiation of the processes of local electrodeposition with a small-sized moving anode establishing the relationship between the electrochemical, geometric and kinematic parameters of the process and the structural and functional properties of the obtained materials. Therefore, the relevance of the dissertation work is due to the need to create a scientifically sound methodology for controlling the processes of local electrochemical deposition in conditions of a limited volume of electrolyte, which will allow to increase the accuracy, uniformity and reproducibility of the formation of metal structures with minimal energy costs.

### **Research methods**

The work is based on a combination of theoretical modelling of electrochemical processes in *the COMSOL Multiphysics environment* and experimental testing in electrochemical 3D printing. The influence of the electrolyte composition on its scattering properties was studied by potentiodynamic polarization and conductometry methods using a VersaStat3-200 potentiostat-galvanostat with an impedance module. The objects formed by the electrochemical 3D printing method were analyzed using 3D profilometry, optical and electron microscopy. The structure of electrochemically printed materials was studied by X-ray structural analysis, corrosion resistance was determined by the polarization resistance method, hardness - by the indenter indentation method Berkovich. Data processing and analysis were performed in MS Excel and OriginLab environments.

## Main results

The following factors affect the process of local electrodeposition: electrical (current density, electric field distribution between the cathode and anode, voltage at the electrodes and the distance between them), chemical (electrolyte composition, concentration of the main component, presence of additives in the solution), physical (temperature, cathode surface properties), mass transfer (electrolyte mixing, electrode diffusion rate to the cathode surface).

It was found that the influence of the electrolyte conductivity, the slope of the cathodic polarization curve and the distance between the capillary and the deposition surface on the distribution of the deposit thickness is nonlinear. To ensure copper deposition within the working zone of the capillary with an accuracy of more than 95%, the following conditions must be met: the distance between the capillary edge and the surface is no more than 0.5 mm, the electrolyte conductivity does not exceed 0.02 S/cm, and the slope of the cathodic polarization curve must be no less than 2000 mA/(V·cm<sup>2</sup>).

The influence of the electrolyte composition on the polarization characteristics of the cathodic copper deposition process was investigated. It was found that the concentration of Cu<sup>2+</sup> ions, sulfuric acid and KCl practically does not affect the slope of the cathodic polarization curve, while the introduction of surfactants (gelatin, RUBIN T-200 additive) significantly changes the kinetics of the cathodic reaction in local electrodeposition conditions. The optimal electrolyte composition (200 g/l CuSO<sub>4</sub>, 60 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2 g/l KCl and RUBIN T-200 additive) was experimentally selected, in which the achieved inverse slope of the cathodic polarization curve is 2120 mA/(V·cm<sup>2</sup>).

Morphological analysis showed that at a current density of 10–20 mA/cm<sup>2</sup>, uniform fine-crystalline deposits with a light sheen are formed, while increasing the density to 40–50 mA/cm<sup>2</sup> causes the formation of a coarse-grained structure and an increase in internal stresses. At a current density of more than 50 mA/cm<sup>2</sup>, the formation of porous and cracked deposits is observed, which indicates a decrease in cohesive strength. The optimal current density for stable local copper deposition does not exceed 40 mA/cm<sup>2</sup>.

The 3D-profilometry method confirmed the correspondence between the experimental and calculated profiles of the deposited metal. The deviation of the thickness in the peripheral zones is explained by the appearance of tensile internal stresses caused by the incorporation of surfactants into the crystal lattice of the metal.

3D-printed copper was compared with that manufactured using metallurgical technology. X-ray diffraction analysis shows the main characteristic peaks of the crystal lattices of copper. Morphological studies using scanning electron microscopy (SEM) show an order of magnitude larger crystallites of copper printed using 3D printing compared to the galvanic manufacturing method, due to the pulsed mode of 3D printing and galvanic technologies. SEM and XRD analysis revealed that locally deposited copper has crystallites that are an order of magnitude larger than galvanic, since due to the cyclic movement of a small-sized anode over the cathode surface during 3D printing, the deposition occurs in a pulse-like mode. It has also been established that during local deposition of copper, the predominant crystallographic orientation is formed in the (311) direction, while in galvanic copper the (111) orientation dominates.

The mechanical properties of electrodeposited copper were measured. The Meyer microhardness is 3.1-3.3 GPa, the Young's modulus is 100.1-97.1 GPa, and the plasticity coefficients are 0.88-0.87. The properties of electrochemically deposited and 3D printed copper are very similar.

The corrosion resistance of printed copper was evaluated in a 3.5% NaCl solution. The polarization resistance method showed that the corrosion rate of printed copper was 7.4 mA/cm<sup>2</sup>, which is lower than the corrosion rate of metallurgical copper of 11.1 mA/cm<sup>2</sup>, but slightly higher than the corrosion rate of copper obtained by the galvanic method - 6.9 mA/cm<sup>2</sup>.

### **Scientific novelty of the results obtained**

The scientific novelty of the research results lies in the development of a comprehensive approach to modelling and experimental verification of local electrodeposition parameters, as well as in a comparative study of the physical and mechanical properties of copper obtained by the method of electrochemical 3D printing of copper.

1. Using computer simulation in the COMSOL Multiphysics environment, the parameters that ensure local copper deposition by 85% in the area limited by the capillary diameter have been substantiated for the first time. For sulphate electrolyte, these are: the distance between the capillary edge and the surface does not exceed 0.5 mm, the electrolyte conductivity does not exceed 0.02 S/cm, and the slope of the cathodic polarization curve is not less than 2000 mA/(V·cm<sup>2</sup>).

2. SEM and XRD analysis revealed that locally deposited copper has crystallites an order of magnitude larger than galvanic copper, which is explained by the pulse-like mode of 3D printing. It was also found that in locally deposited copper, a predominant crystallographic orientation is formed in the (311) direction, while in galvanic copper the (111) orientation dominates.

3. It was found that the Mayer microhardness (3.1–3.3 GPa), Young's modulus (100.1–97.1 GPa), and plasticity coefficients (0.88–0.87) of galvanic and locally deposited copper are very close. At the same time, the microhardness of electrochemically deposited copper is approximately 50% higher than that of metallurgical copper.

4. It was determined that the corrosion rate of locally deposited copper (7.4 mA/cm<sup>2</sup>) is intermediate between metallurgical (11.1 mA/cm<sup>2</sup>) and galvanic copper (6.9 mA/cm<sup>2</sup>) in 3.5% NaCl solution. Electrochemically deposited copper exhibits approximately 35% higher corrosion resistance than metallurgical copper.

### **The practical significance of the work.**

The results of the work can be directly used to design an electrochemical 3D printing system, which is a new and promising direction in the production of metal parts. This technology allows for the production of metal products at room temperature, which significantly reduces energy costs compared to high-energy methods such as selective laser melting or electron beam melting.

The optimal composition of the sulphate electrolyte for copper plating has been selected and verified, which allows achieving the required electrochemical characteristics. The selected electrolyte contains 200 g/l CuSO<sub>4</sub>, 60 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2 g/l

KCl and the RUBIN T-200 additive. The value of the inverse slope of the cathodic polarization curve for this composition is 2120 mA/(V·cm<sup>2</sup>). The selected electrolyte composition ensures local deposition of metallic copper within the working capillary at a level of not less than 95%.

It has been experimentally confirmed that copper objects obtained by electrochemical 3D printing have physicochemical properties that are comparable to or even better than those of copper obtained by traditional metallurgical methods, which allows the use of electrochemical 3D printing as an alternative industrial technology for additive manufacturing of metal.

**Keywords:** deposition, electrolysis, voltammetry, polarization, morphology, diffusion, functional materials, structure, surface treatment, corrosion.

*List of publications of the applicant.*

Articles:

1. **M. Kotyk**, G. Vasyliiev «Analysis of the influence of local electrodeposition conditions on the accuracy of electrochemical 3D printing» Scientific Bulletin of KPI. – 2023. -№1-2. [https:// doi.org/10.20535/kpissn.2023.1-2.289350](https://doi.org/10.20535/kpissn.2023.1-2.289350) . Professional publication of Ukraine. Personal contribution of *category B* (*The applicant conducted experimental research on processes, described the research methodology, prepared the results and submitted the article to the editorial office. Vasyliiev G.S. summarized the research results and conclusions, and developed the concept of the article*).

2. **M. Kotyk**, G. Vasyliiev, V. Vorobyova, D. Uschapovskiy, & O. Linyucheva, «Influence of polarization curve slope on the accuracy of local copper electrodeposition from sulphate electrolyte» Original scientific paper. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. DOI <http://dx.doi.org/10.5599/jese.0000> *The journal is indexed by the scientometric databases Scopus and Web of Science. According to SCImago Journal and Country Rank at the time of publication, it belongs to the Q2 quartile. (The applicant carried out part of the experimental research and*

*described the methods. Vorobyova V.I. presented the obtained data in the form of regularities and analyzed them. Ushchapovsky D.Yu. developed the experimental methodology. Vasyliiev G.S. analyzed the obtained research results, processed the data and submitted the article to the editors. Linyucheva O.V. summarized the research results and conclusions).*

3. **M. Kotyk**, R. Babchuk, D. Ushchapovskiy, V. Vorobyova, G. Vasyliiev «Electrochemical additive manufacturing of copper parts: printed material properties vs. traditionally deposited» *Journal of Electrochemistry Solid State Electrochem* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06026-x> . *The journal is indexed by the scientometric databases Scopus and Web of Science. (The applicant carried out part of the experimental research and described the methods. Vorobyova V.I. presented the obtained data in the form of regularities and analyzed them. Ushchapovsky D.Yu. developed the experimental methodology. Vasyliiev G.S. analyzed the obtained research results, summarized the research results and submitted the article to the editors. Babchuk R.V. programmed the 3D printer).*

*Abstracts of conference presentations:*

4. Kotyk M., Ushchapovsky D., Vorobyova V., Vasyliiev G. Determination of optimal parameters of local electrodeposition of copper in the COMSOL MULTIPHYSICS environment Collection of abstracts of reports International conference on chemistry, chemical technology and ecology dedicated to the 125th anniversary of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. – Kyiv, September 26-29, 2023 – P. 286-287. *(The applicant has completed the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports).*

5. Kotyk M.M., Ushchapovskyi D.Yu., Vorobyova V.I., Vasyliiev G.S., Mechanical and corrosion properties of electrochemically printed copper parts 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (May 22, 2024, Kyiv). – P. 152 -155. *(The applicant has completed the experimental part of the research and prepared the abstracts of the reports).*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	19
ВСТУП .....	20
РОЗДІЛ 1. Технологія адитивного електрохімічного виробництва (Літературний огляд) .....	25
1.1 Поява та розвиток технологій адитивного виробництва .....	25
1.2 Основні принципи технології адитивного виробництва.....	29
1.3 Методи адитивного виробництва металевих виробів .....	32
1.3.1 Стереолітографія (SL).....	32
1.3.2 Селективне спікання/плавлення (SS) .....	33
1.3.3 Селективне лазерне плавлення .....	34
1.3.4 Моделювання методом наплавлення MD.....	35
1.3.5 Реактивне прототипування JP .....	36
1.3.6 Електрохімічне адитивне виробництво .....	37
1.4 Розвиток технології адитивного електрохімічного виробництва .....	39
1.5 Класифікація методів адитивного електрохімічного виробництва .....	46
1.5.1 Обмежене меніском електрохімічне осадження .....	46
1.5.2 Локалізоване електрохімічне осадження за допомогою зонда .....	48
1.5.3 Електрохімічний друк.....	52
1.6 Вплив параметрів процесу на якість та точність електрохімічного адитивного виробництва. ....	53
1.7. Постановка завдань дослідження .....	57
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	58
2.1. Побудова комп'ютерної моделі процесу електроосадження .....	58
2.2. Експериментальне отримання зразків міді.....	59
2.2.1. Локальне електрохімічне осадження (електрохімічний 3D-друк).....	59
2.2.2. Традиційне гальванічне осадження.....	63
2.3. Електрохімічні вимірювання .....	63
2.3.1. Поляризаційні вимірювання .....	63

	18
2.3.2. Вимірювання електропровідності .....	64
2.3.3. Оцінка корозійної стійкості методом поляризаційного опору (LPR) .....	64
2.4. Характеризація об'єктів.....	65
2.4.1. 3D-профілометрія.....	65
2.4.2. Оптична та скануюча електронна мікроскопія (SEM).....	66
2.4.3. Рентгенофазовий аналіз (РФА).....	67
2.4.4. Визначення мікромеханічних властивостей.....	67
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВУ УМОВ ЛОКАЛЬНОГО ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НА ТОЧНІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО 3D-ДРУКУ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ .....	68
3.1. Кінетичні закономірності осадження міді.....	68
3.2. Моделювання впливу параметрів електроосадження на розподіл товщини металевого шару .....	70
3.3. Дослідження поляризаційних характеристик електролітів різного складу. ....	72
3.4. Верифікація вибраного складу електроліту при локальному електроосадженні .....	75
Висновки до розділу 3 .....	76
РОЗДІЛ 4. ЛОКАЛЬНЕ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ З РУХОМИМ АНОДОМ.....	77
4.1. Вплив складу електроліту на кінетичні параметри процесу .....	77
4.2. Морфологічні особливості мідних осадів.....	78
4.3. Порівняння експериментальних і модельних результатів .....	82
Висновки до розділу 4 .....	86
РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО 3D-ДРУКОВАНОЇ МІДІ.....	87
5.1. Порівняння морфології осаджених і 3D-друкованих мідних об'єктів .....	87
5.2. Механічні та корозійні властивості надрукованих об'єктів .....	90
Висновки до розділу 5 .....	93
ВИСНОВКИ.....	95
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	97

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

AB, AM – Additive Manufacturing/Адитивне виробництво .

SL (SLA) – Stereolithography. Стереолітографія.

SLS – Selective Laser Sintering. Селективне лазерне спікання.

3DP – Three-Dimensional Printing. Тривимірний друк (струминне зв'язування порошку).

FDM – Fused Deposition Modeling. Моделювання методом пошарового наплавлення.

ECAM – Electrochemical additive manufacturing. Електрохімічне адитивне виробництво.

IM – електрохімічне осадження через маску, швидке створення маски.

ECD – струменеве електрохімічне осадження.

LECD – Localized electrodeposition – локалізоване електросадження.

MCED – електроосадження в меніску.

EHD-RP – електрогідродинамічний окисно-відновний друк.

FluidFM – електроосадження за допомогою рідинного силового мікроскопа.

FAB – електрохімічне виготовлення.

LPR – лінійний поляризаційний опір.

ОСР – стаціонарний потенціалу.

SEM – скануюча електронна мікроскопія.

РФА (XRD) – рентгенофазовий аналіз.

## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Стрімкий розвиток адитивних технологій у машинобудуванні, мікроелектроніці, приладобудуванні та сенсорних системах зумовлює необхідність створення нових методів формування металевих виробів зі складною просторовою геометрією, високою точністю та контрольованими фізико-механічними властивостями. Традиційні методи металевого адитивного виробництва, зокрема селективне лазерне плавлення, селективне лазерне спікання та електронно-променеве плавлення, характеризуються високими температурними режимами, значною енергоємністю, наявністю термічних напружень і обмеженою просторовою роздільною здатністю, що ускладнює їх застосування для формування мікро- та субмікрометрових структур.

Альтернативним підходом є електрохімічний 3D-друк, у якому формування металу відбувається внаслідок контрольованого локального електроосадження без фазових переходів і термічного впливу на матеріал. Реалізація такого процесу можлива шляхом використання рухомого капілярного анода, який забезпечує локалізацію електрохімічної реакції в обмеженому об'ємі електроліту. Цей підхід дозволяє істотно знизити енерговитрати, підвищити точність формування та забезпечити можливість пошарового нарощування металевих об'єктів складної форми.

Разом із тим, ефективне впровадження електрохімічного 3D-друку потребує глибокого наукового обґрунтування процесів локального електроосадження з малогабаритним рухомих анодом, зокрема встановлення взаємозв'язку між електрохімічними, геометричними та кінематичними параметрами процесу і структурно-функціональними властивостями отриманих матеріалів. У науковій літературі на сьогодні відсутній системний підхід до моделювання та оптимізації таких процесів, що обумовлює актуальність обраної теми дисертаційного дослідження.

## **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у рамках держбюджетних наукових робіт виконавцями яких є молоді вчені: «Адитивна технологія електроосадження металів для 3D-друку нових матеріалів» (Державний реєстраційний номер 0122U001523, дата реєстрації 14.02.2022), «Електрохімічний 3D-друк для швидкісного прототипування та виробництва плат друкованого монтажу» (Державний реєстраційний номер 0125U000705, дата реєстрації 29.01.2025).

## **Мета та завдання дослідження**

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей локального електрохімічного осадження міді та розроблення наукових основ електрохімічного 3D-друку металевих об'єктів з контрольованою геометрією, структурою і властивостями.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі основні завдання:

1. Методом комп'ютерного моделювання визначити фактори впливу на локалізацію осадження міді.
2. Провести аналіз впливу компонентів електроліту міднення на розподіл електричного поля та осаду по поверхні катода. Визначити оптимальний склад електроліту для локального електроосадження.
3. Провести локальне електроосадження одномірного об'єкту, проаналізувати точність осадження методом профілометрії.
4. Визначити точність локального осадження мідного об'єкту при використанні рухомого анода.
5. Провести апробацію друку мідного об'єкту на електрохімічному 3D-принтері.
6. Визначити механічну твердість та корозійну стійкість міді, отриманої методом електрохімічного 3D-друку та порівняти їх з властивостями міді, отриманої традиційними методами.

## Методи дослідження

У дисертаційній роботі використано комплекс сучасних теоретичних і експериментальних методів дослідження. Робота базується на поєднанні теоретичного моделювання електрохімічних процесів у середовищі *COMSOL Multiphysics* та експериментальної апробації при електрохімічному 3D-друці. Вплив складу електроліту на його розсіювальні здатності досліджували методами потенціодинамічної поляризації та кондуктометрії із застосуванням потенціостату-гальваностату VersaStat3-200 з модулем імпедансу. Сформовані методом електрохімічного 3D-друку об'єкти аналізували із використанням методів 3D-профілометрії, оптичної та електронної мікроскопії. Структуру електрохімічно надрукованих матеріалів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу, корозійну стійкість визначали методом поляризаційного опору, твердість - методом вдавлення індентора Берковича. Для обробки та аналізу даних виконували в середовищах MS Excel та OriginLab.

## Наукова новизна отриманих результатів

У дисертаційній роботі отримано такі нові наукові результати:

1. Методом комп'ютерного моделювання у середовищі *COMSOL Multiphysics* вперше обґрунтовановизначено параметри, які забезпечують локальне осадження міді на 85 % в області, обмеженій діаметром капіляра. Для сульфатного електроліту це: відстань між краєм капіляра та поверхнею не перевищує 0,5 мм, електропровідність електроліту не перевищує 0,02 См/см, нахил катодної поляризаційної кривої  $\epsilon$  не меншим за 2000 мА/(В·см<sup>2</sup>).

2. Методом SEM та XRD аналізу виявлено, що локально осаджена мідь має кристаліти на порядок більші, ніж гальванічна, що пояснюється імпульсно-подібним режимом 3D-друку. Також встановлено, що у при локальному осадженні міді формується переважна кристалографічна орієнтація у напрямку (311), тоді як у гальванічній міді домінує орієнтація (111).

3. Встановлено, що мікротвердість Майєра (3,1–3,3 ГПа), модуль Юнга (100,1–97,1 ГПа) та коефіцієнти пластичності (0,88–0,87) гальванічної та

локально осадженої міді є дуже близькими. При цьому мікротвердість електрохімічно осадженої міді приблизно на 50% вища, ніж у металургійної міді.

4. Визначено, що швидкість корозії локально осадженої міді ( $7,4 \text{ mA/cm}^2$ ) займає проміжне положення між металургійною ( $11,1 \text{ mA/cm}^2$ ) та гальванічною міддю ( $6,9 \text{ mA/cm}^2$ ) у 3,5 % розчині NaCl. Електрохімічно осаджена мідь демонструє приблизно на 35 % вищу корозійну стійкість, ніж металургійна.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Результати роботи безпосередньо можуть бути використані для конструювання системи електрохімічного 3D-друку, що є новим та перспективним напрямом у виробництві металевих деталей. Ця технологія дозволяє виготовляти металеві вироби за кімнатної температури, що суттєво зменшує енергетичні витрати порівняно з високоенергетичними методами, такими як селективне лазерне плавлення чи електронно-променеве плавлення.

Підібрано та верифіковано оптимальний склад сульфатного електроліту міднення, який дозволяє досягти необхідних електрохімічних характеристик. Обраний електроліт містить  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4$ ,  $60 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$  та добавку RUBIN T-200. Величина оберненого нахилу катодної поляризаційної кривої для цього складу становить  $2120 \text{ mA/(V}\cdot\text{cm}^2)$ . Обраний склад електроліту забезпечує локальне осадження металічної міді в межах робочого капіляра на рівні не менше ніж 95%.

Експериментально підтверджено, що об'єкти з міді, отримані методом електрохімічного 3D-друку, мають фізико-хімічні властивості, які є порівнянними або навіть кращими за властивості міді, яка отримана традиційним металургійним методом, що дозволяє використовувати електрохімічний 3D-друк як альтернативну промислову технологію адитивного виробництва з металу.

### **Особистий внесок здобувача**

Безпосередньо автором здійснено: 1) літературний пошук та аналіз наукових джерел щодо методів адитивного виробництва, зокрема методів електрохімічного адитивного виробництва; 2) складено лабораторні установки для відпрацювання локального електроосадження; 3) проведено поляризаційні

дослідження впливу складу електроліту міднення на локалізацію процесу осадження; 4) методом локального електроосадження одержано точкові, кільцеві та прямокутні зразки; 5) проведено дослідження корозійної стійкості мідних зразків отриманих методом локального електросадження; 6) проведено порівняльний аналіз властивостей міді, отриманої традиційними методами та методом електрохімічного 3D-друку.

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Васильєвим Г.С., Ущাপовським Д.Ю., Бабчуком Р.В. та іншими. Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, з якими спільно проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належать експериментальні дані й основний творчий доробок.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні положення і наукові здобутки дисертаційного дослідження представлені та винесені на обговорення на 2 міжнародних конференціях, серед яких: Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ, 2023); 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Київ, 2024).

### **Публікації**

За темою дисертації опубліковано 5 наукових публікації, у тому числі: 2 статті у журналах, що індексуються базою SCOPUS, 1 стаття у науковому фаховому виданні України за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», 2 тези доповідей на наукових конференціях України.

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертаційна робота викладена на 108 сторінках друкованого тексту, складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 90 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 8 таблицями та 38 рисунками. Список використаних джерел містить 119 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. Технологія адитивного електрохімічного виробництва (Літературний огляд)

### 1.1 Поява та розвиток технологій адитивного виробництва

Адитивне виробництво стало проривною технологією виробництва, що з'явилась лише наприкінці ХХ століття. Сьогодні існує багато різних технологій адитивного виробництва, що дозволяють створювати прототипи та повнофункціональні об'єкти. Стандарт ISO (ISO 52900) визначає адитивне виробництво наступним чином [1]: "Виробничі процеси, які використовують адитивну техніку, за допомогою якої послідовні шари або блоки створюють модель". Не зважаючи на різницю в рішеннях, принципах та реалізаціях технологій адитивного виробництва, їх об'єднує функціональна спільність.

Хоча технологія адитивного виробництва з'явилась лише нещодавно, навіть у її створенні можна виділити певні віхи. Без сумніву, віхою, що ознаменувала початок адитивного виробництва, стало 9 березня 1983 року, коли Чарльз Халл (Charles W. Hull) успішно надрукував чашку на першій системі адитивного виробництва - стереолітографічному апараті SLA-1, який він власноруч сконструював [2]. З того часу відбулося кілька досягнень, які проклали шлях до того, що сьогодні називають адитивним виробництвом. З хронологічної точки зору, найбільш важливими є наступні [3].

У 1986 році Карл Р. Декард в Техаському університеті розробляє "Метод і пристрій для виробництва деталей методом селективного спікання", що стало першим кроком у розвитку адитивного виробництва за допомогою селективного спікання (SS).

У 1989 році Скотт С. Крамп у компанії Stratasys, Inc. розробляє "Апарат і метод для створення тривимірних об'єктів", що стало першим кроком у розвитку адитивного виробництва методом наплавлення (FDM).

У 1989 році Емануель М. Сакс та його команда Массачусетського технологічного інституту розробляють "Методи тривимірного друку" - процес впрскування з'єднувальної речовини та кольорового чорнила в шар

порошкоподібного матеріалу, використовуючи для цього інжектори звичайного струменевого принтера.

У 1990 році на основі теорії Халла заснованої на фотополімеризації, компанією CNET Inc. розроблено твердотільний ультрафіолетовий лазерний принтер (Solid Object Ultraviolet Laser Printer (SOUP)).

Наступний етап розвитку технології - розробка процесів адитивного виробництва на основі спікання, що розкриті в роботах Декарда [4]:

- Пряме лазерне спікання металу/ Direct metal laser sintering (DMLS), де основним матеріалом є металевий порошок, а зерна з'єднуються шляхом спікання, без повного злиття.

- Селективне лазерне плавлення/ Selective laser melting (SLM), при якому металевий порошок повністю сплавляється разом.

Як розвиток роботи Крампа, на основі моделювання методом наплавлення були розроблені інші процеси:

Осадження металу/Metal deposition (MD), де металевий наповнювач (струмінь порошку або дріт) осаджується соплом по траєкторії, визначеній G-кодом у файлі .stl або .amf [5].

У роботі Сакса і його команди, що займалися ін'єкцією зв'язуючого або основного матеріалу, були розроблені такі процеси:

- ModelMaker і Pattern Master від Solidscapе з однією друкуючою голівкою, яка рухається вздовж двох осей.

- ProMetal, підрозділ Extrude Hone Corporation, процес, який зв'язує сталевий порошок, а потім просочує розплавлену бронзу для отримання деталі, яка на 40% складається зі сталі та на 60% з бронзи [6].

Нарешті, як розвиток роботи Фейгіна та його команди, заснованої на різанні ламінації, були розроблені інші процеси: Селективне осаження ламінацією (SDL), що винайдено в 2003 році компанією MacCormack. Техніка SDL працює шляхом нанесення адгезиву на необхідну ділянку, як на модель, так і на опору, та леза, яке вирізає контур шару [7].

Сьогодні кількість процесів та технологій настільки велика, що не існує єдиної системи, яка б їх класифікувала.

Враховуючи велику кількість рішень та процесів, які розробляються та патентуються щодня, немає сумнівів, що адитивне виробництво - це технологія, яка встановить стандарти для багатьох виробничих процесів у короткостроковій та середньостроковій перспективі. Ще одним доказом цього є те, що Європейський Союз вирішив, що виробництво загалом і адитивне виробництво зокрема має стати одним із ключових інструментів для вирішення деяких європейських викликів та їхніх подальших цілей, насамперед, економічного зростання та створення доданої вартості і високоякісних робочих місць. Це рішення зумовлює створення програм підтримки та просування досліджень та інновацій, спрямованих на досягнення стану, коли адитивне виробництво дає змогу створювати як високоякісні продукти, так і конкурентоспроможні послуги.

Терміни, що звично використовуються у сфері адитивного виробництва, розвиваються тими ж темпами, що й технологічні розробки, і зручно встановити систему відліку, яка дозволяє проводити аналіз зроблених розробок і стандартизацію, необхідну в майбутньому [8]:

- "Швидке прототипування". Це був перший термін, використаний для опису створення 3D-об'єктів методом "шар за шаром". Сучасні технології дозволяють виготовляти об'єкти, які можна вважати чимось більшим, ніж "прототипи".
- "3D-друк". Це найпоширеніший термін. Термін "недорогий 3D-друк" часто вживається, коли ми використовуємо принтери, які можуть собі дозволити домашні або напівпрофесійні користувачі.
- "Виготовлення у вільній формі (Freeform Fabrication)". Це сукупність технологій виробництва, за допомогою яких можна створювати деталі без необхідності використання специфічного для них інструментарію. Створюється комп'ютеризована модель деталі. Її розрізають комп'ютерним способом, і інформація про шари надсилається виробнику, який відтворює шар у реальному матеріалі.

- "Адитивне виробництво". Це найновіший термін, який використовується для опису технології в цілому. Зазвичай його використовують, коли йдеться про виробництво промислових компонентів і високопродуктивне професійне та промислове обладнання.

У цій послідовності термінів можна побачити еволюцію від отримання прототипів простих функціональних деталей, інструментів та форм, до отримання складних функціональних деталей, таких як ті, що зараз отримують за допомогою адитивного виробництва в металургійній промисловості.

Адитивне виробництво (АВ) або тривимірний (3D) друк — це виробничий процес, який дозволяє виготовляти об'єкти шляхом послідовного друку шар за шаром, керуючись цифровою 3D моделлю [9]. Ця унікальна функція дозволяє виготовляти деталі складної геометрії, які майже неможливо виготовити за допомогою звичайних систем. Таким чином, АВ є джерелом інструментів, яке дозволяє дизайнерам створювати індивідуальні або складні моделі за один крок без звичайних виробничих обмежень, таких як великі відходи матеріалу, складність виготовлення складних форм і потреба в спеціалізованому інструменті. Відповідно, завдяки використанню АВ інженери збільшили «свободу проектування» [10.]. Крім того, можна зменшити кількість деталей (замінити декілька деталей, що потім складаються на одну виготовлену відповідно до потрібних параметрів) і, отже, час і вартість складання скорочуються або виключаються. Крім того, деталі можуть бути виготовлені на вимогу, що покращує час відгуку, скорочує ланцюг(и) постачання, зменшує потреби в зберіганні, усуває витрати на доставку та скорочує час виконання критично важливих запасних частин [10]. Wohlers та ін. [11] прийшов до висновку, що зростання індустрії АВ продовжується протягом наступних кількох років, і прогнозується, що продаж продукції АВ перевищуватиме 15,8 доларів США у всьому світі за різними секторами промисловості. Згідно з даними, опублікованими Wohlers et al. [11], на рисунку 1.1 представлено розподіл доходів від АВ для ринку кінцевих споживачів в 2018 році за галузями промислового впровадження АВ.

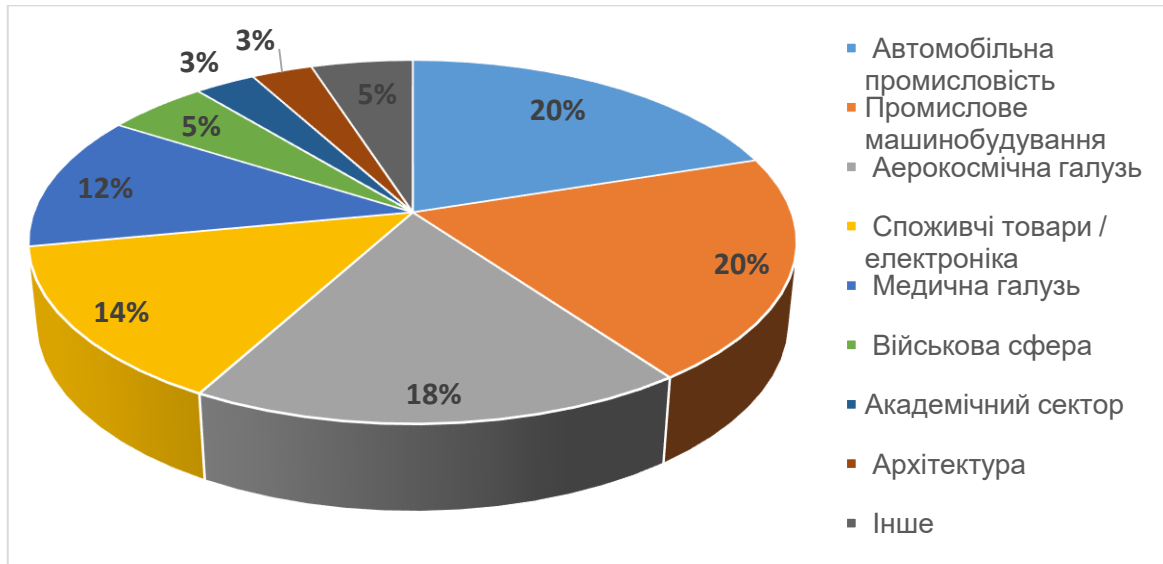


Рисунок 1.1 - Промислове впровадження адитивного виробництва (АВ)[11].

Технології АВ можуть використовувати різні матеріали, включаючи полімери, кераміку та метали і їх сплави. Серед цих матеріалів металеві матеріали набувають все більшого інтересу з боку дослідників і промисловості. На додаток до вищезазначених переваг, металеве АВ може забезпечити деякі екологічні переваги, такі як менші відходи, покращення якості, менші викиди забруднюючих речовин і виготовлення деталей на вимогу [12]. Незважаючи на те, що металеве АВ забезпечує ці переваги, ступінь використання технологій металевого АВ у промисловості наразі обмежений кількома галузями промисловості, такими як стоматологія [13], будівництво [14] та аерокосмічна галузь [15], металургія (нові сталі/сплави). Крім того, дослідники, як правило, зосереджені на дослідженні вузького набору процесів АВ з металу [16-21].

## 1.2 Основні принципи технології адитивного виробництва

Традиційні процеси виробництва базуються на використанні високопродуктивного обладнання у поєднанні з елементами керування для досягнення надзвичайно високого рівня точності та надійності. Використання комп'ютерних систем на етапах виробництва та моделювання виробу в поєднанні з іншими методами, заснованими на мехатроніці, дозволило зробити виробничі системи високоефективними.

Однак, існує низка обмежень, які все ще впливають на виробничі процеси. Це пов'язано з тим, що процеси та інструменти, які збільшують кінцеву вартість елемента відповідно до розміру виробничого циклу та геометричної складності компонента.

В даний час існують процеси трансформації, які дозволяють витягувати, формувати, сплавити і з'єднувати основний матеріал об'єкту, а в останні кілька років матеріали розміщують там, де він необхідний; іншими словами, використовуючи віртуальну 3D-модель, можна виготовити компонент, додавши матеріал відповідно до твердого об'єму, спроектованого в моделі.

Сучасні технології адитивного виробництва базуються на принципі диспергування-акумуляції (рис. 1.2). Процеси наповнення матеріалів або добавок це процеси, які передбачають затвердіння матеріалу, початковий стан якого є твердим, рідким або порошкоподібним, шляхом виробництва послідовних шарів у заздалегідь визначеному просторі за допомогою електронних процесів [22]. Ці методи також відомі під аббревіатурою МІМ (Material Increase Manufacturing).

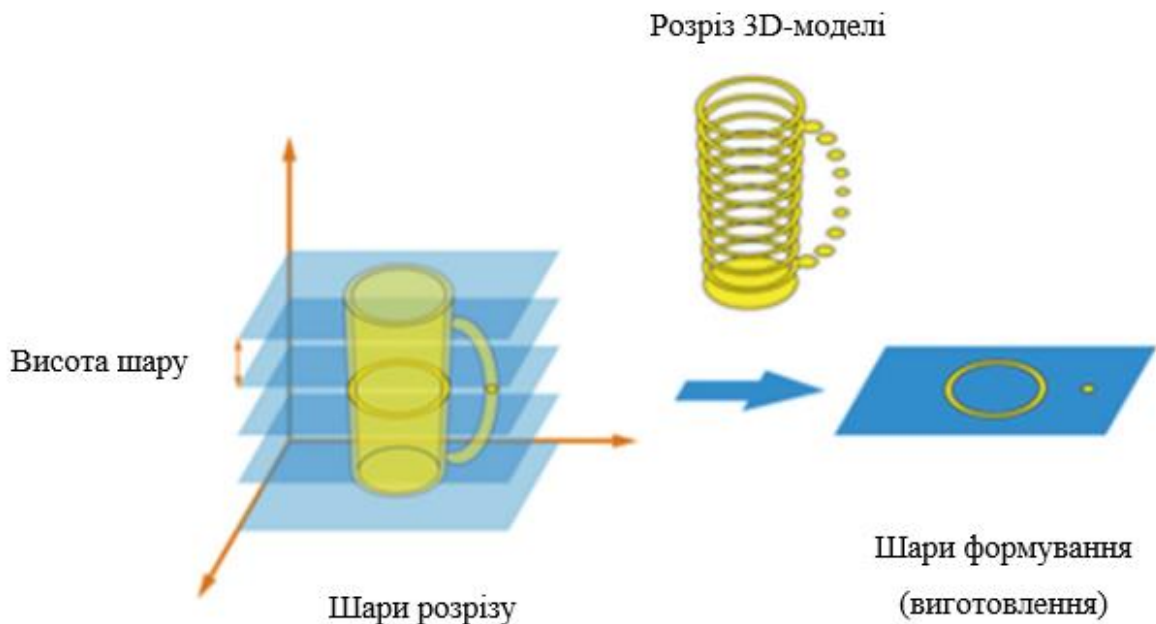


Рисунок 1.2 – Принципи диспергування-акумуляції [23].

Характерною рисою, спільною для різних адитивних методів виробництва, є необхідність мінімальної кількості етапів у виробничому процесі, починаючи з розробки "ідеї" дизайнером і закінчуючи отриманням готового продукту [24] (табл. 3).

Таблиця 1.1 - Етапи процесу адитивного виробництва.



В описаному вище процесі розробник може виконати всю операцію з виготовлення виробу від початку до кінця. Залучення іншого фахівця не є необхідним для виконання будь-яких додаткових операцій. Однак слід враховувати, що під час процесу і до початку виробництва конструктор повинен знати визначальні фактори кінцевого продукту, щоб мати можливість вибрати

найбільш підходящу технологію виробництва, внести необхідні зміни в геометричні дані file (stl або amf file) і переглянути NC-код. Таким чином, конструктор повинен мати повне уявлення про всі етапи процесу та необхідну підготовку [25].

### 1.3 Методи адитивного виробництва металевих виробів

Якщо зосередити увагу на застосуванні різних виробничих технологій, що використовуються для отримання швидких прототипів, то сучасні технології можна класифікувати на адитивні (стереолітографія, лазерне спікання, моделювання з плавлених осадів тощо) та неадитивні (інкрементальне формування, високошвидкісна обробка, лиття під тиском, ламінування та контурне формування тощо). Далі проаналізовано актуальні дані щодо основних технологій адитивного виробництва [26, 27, 28, 29].

#### 1.3.1 Стереолітографія (SL)

В цій технології адитивного виробництва матеріал піддається точковому затвердінню завдяки фотополімеризаційному лазеру, спрямованому на 2D переріз моделі (площина XY). Платформа поступово опускається (площина Z) відповідно до заданої висоти шару (рис. 1.3) [30].

Товщина шару варіюється від 0,1 до 0,2 мм. Точність у SL становить +/- 0,2 % (мінімум +/- 0,2 мм). Максимальний розмір моделі: 2100x700x800 мм. Можуть бути використані матеріали на основі епоксидно-акрилової смоли [31].

Якість і обробка поверхні хороші. Можна отримати дуже точні та прозорі деталі. Обладнання та матеріали мають середню та високу вартість. Бути проблеми з отриманням деталей з виносними балками або внутрішніми отворами через складність видалення опор.

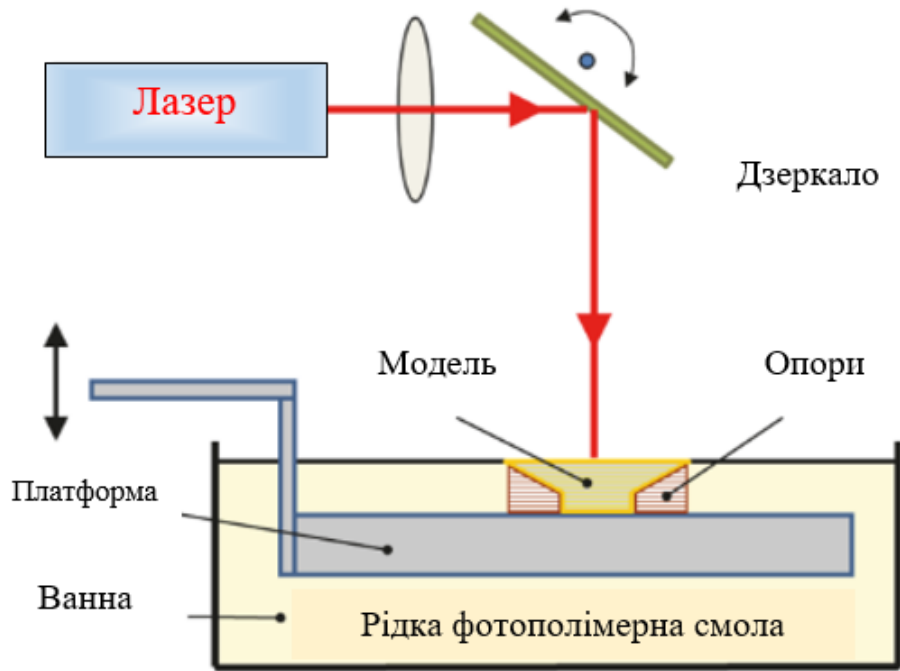


Рисунок 1.3 - Схема методу стереолітографії [30].

### 1.3.2 Селективне спікання/плавлення (SS)

В цій технології на основу наноситься шар порошку, і  $\text{CO}_2$  лазер спікає його в точках, вибраних на 2D перерізі моделі (площина XY). Платформа поступово опускається (площина Z) відповідно до визначеної висоти шару (рис. 1.4) [32]. Точність становить  $\pm 0,3\%$  (мінімум  $\pm 0,3$  мм).

Мінімальна товщина шару - 0,08 мм. Максимальний розмір моделі 700x380x580 мм. Можна використовувати наступні матеріали: Поліамід (PA), склонаповнений поліамід (PA-GF), алюміній.

Вироби отримуються високої якості та точності. Доступна велика кількість матеріалів для спікання. Вони не створюють проблем для отримання деталей з консолями або внутрішніми отворами, оскільки власний порошок робить опору. Обладнання та матеріали мають середню та високу вартість.

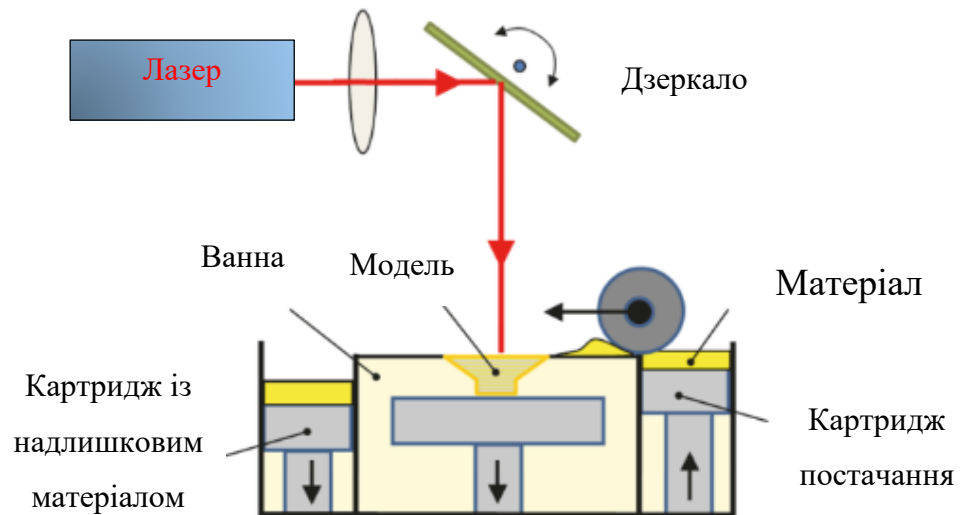


Рисунок 1.4 - Селективне спікання/плавлення [32].

### 1.3.3 Селективне лазерне плавлення

В цьому методі друкуюча головка оснащена  $\text{CO}_2$  лазером, який через набір лінз спрямовується на порошковий матеріал. Опорні конструкції виготовляються з того ж матеріалу, що і модель, і повинні пройти подальшу фінішну обробку або навіть механічну обробку (рис. 1.5) [33].

Мінімальна товщина шару - 0,020 мм. Матеріалом може бути: нержавіюча сталь, Co-Cr, Inconel 625-718, титан Ti64.

Отримуються деталі високої якості та точності. Існує велика кількість металевих матеріалів, що підлягають спіканню. Обладнання та матеріали дорогі. Мають проблеми з отриманням деталей з консольними або внутрішніми отворами через відносну складність зняття опор.

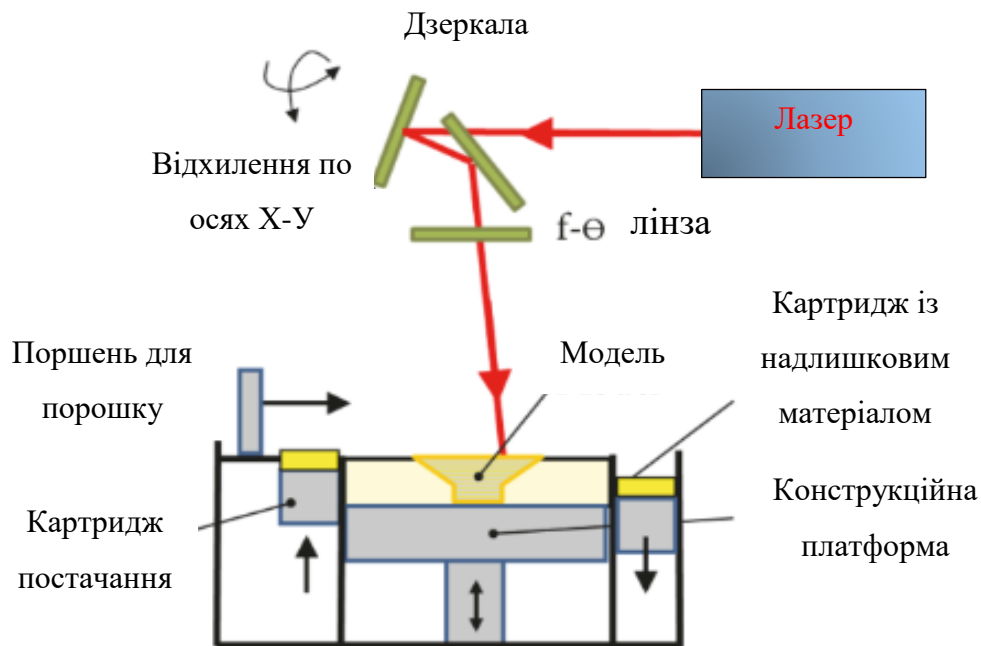


Рисунок 1.5 - Селективне лазерне плавлення [33].

#### 1.3.4 Моделювання методом наплавлення MD

В даній технології дріт намотується на котушку і наноситься за допомогою головки термічної насадки, яка рухається площиною (XY). Платформа поступово опускається (площина Z) відповідно до визначеної висоти шару (рис. 1.6) [34].

Товщина шару становить: 0,13 - 0,25 мм (для ABS); 0,18 - 0,25 мм (для ABSi); 0,18 - 0,25 мм (для PC); 0,25 мм (для PPSU). Максимальний розмір моделі 914x610x914 Ммм. Можна використовувати такі термопластичні матеріали: ABS, ABSi, ABS-M30, ABS-ESD7, PC-ABS, PC-ISO та ULTEM 9085 [34].

Низька середня вартість обладнання, доступного навіть у домашніх умовах. Можливість усунення опор шляхом розчинення та отримання дуже чистих поверхонь. Можна отримати якісні та точні деталі, але за допомогою дорогого обладнання.

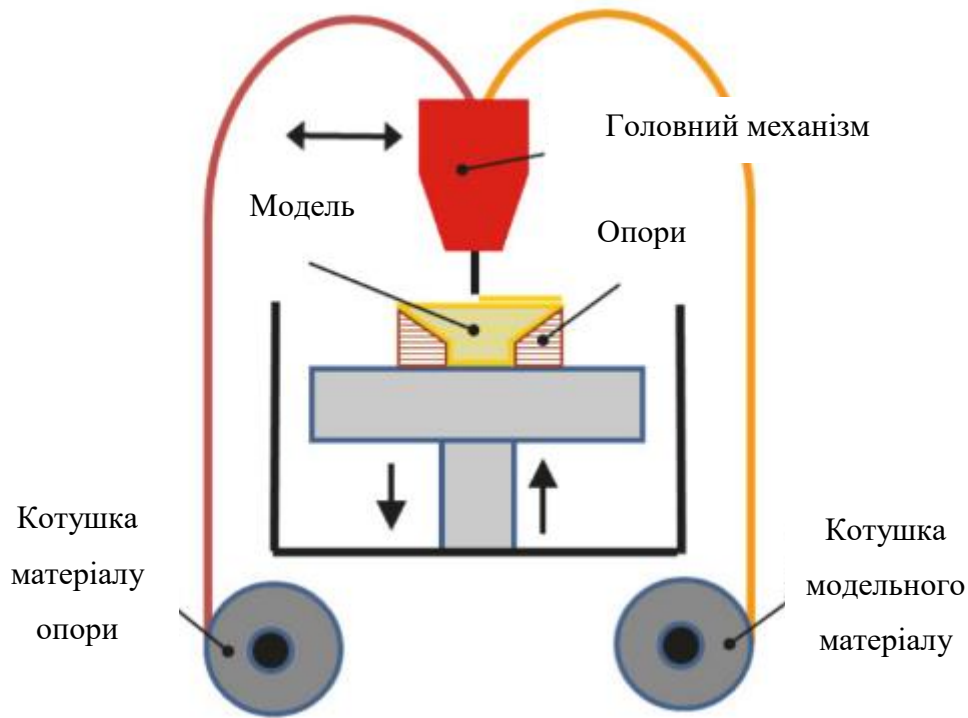


Рисунок 1.6 - Моделювання методом наплавлення MD [34].

### 1.3.5 Реактивне прототипування JP

Модель будується створюється на шарі, заповненому порошкоподібним матеріалом моделі. Головка сопла впорскує аглютинат на поверхню шару і сплавляє порошок відповідно до геометрії перерізу моделі. Порошок додається і розрівнюється за допомогою ролика. Після завершення процесу надлишок порошку відсмоктується з шару, залишаючи модель чистою. Потім моделі потрібно надати твердості за допомогою різних покриттів (рис. 1.7) [35].

Мінімальна товщина шару становить від 0,013 до 0,076 мм. Матеріал, що використовується, може бути керамічним, металевим та полімерним.

Можна отримати кольорові деталі, з гарною естетичністю. Опори не потрібні. Отримати функціональні деталі непросто, через їх крихкість. Вартість обладнання коливається між середньою і високою [35].

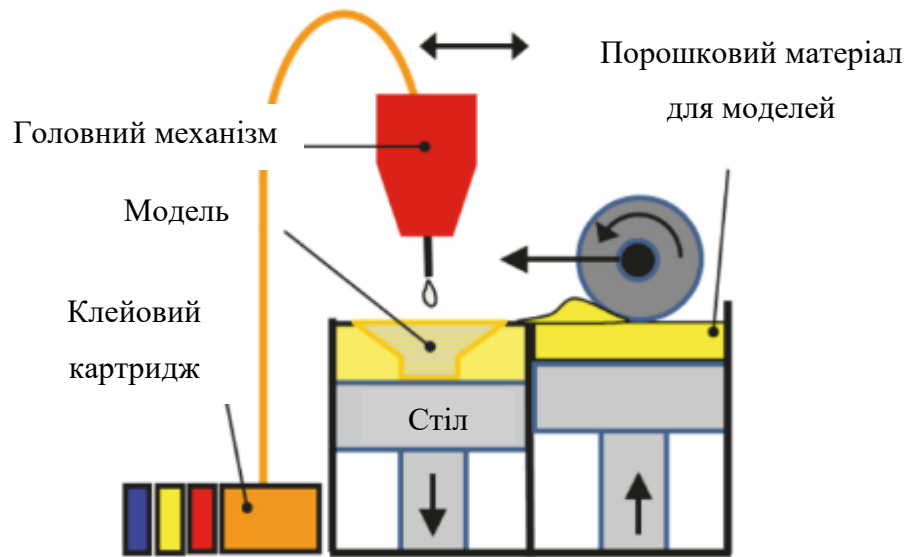


Рисунок 1.7 - Реактивне прототипування JP [35].

### 1.3.6 Електрохімічне адитивне виробництво

Електрохімічне адитивне виробництво (ЕСАМ) це новий процес адитивного виробництва, який дозволяє виготовляти тривимірні металеві деталі при кімнатній температурі безпосередньо з файлів 3D-моделей [36]. ЕСАМ поєднує в собі принципи локалізованого електрохімічного осадження (LECD) з процесом пошарового виготовлення (адитивного виробництва) для створення деталей безпосередньо з 3D-моделей автоматизованого проектування (CAD) [36].

Суть процесу електроосадження полягає в тому, що виріб, що має електричну провідність, поміщають у струмопровідний розчин, що містить матеріал майбутнього покриття у вигляді іонів, наприклад,  $\text{Cu}^2$ . Виріб, що покривається, підключають як катод, до негативного полюса джерела постійного струму і включають струм. Виріб зазвичай підвішують за допомогою спеціальної підвіски на мідну штангу, до якої підведено струм. Після цього іони металу, що осаджується, отримують з катода електрони і перетворюються на атоми металу, які кристалізуються, утворюючи покриття на поверхні. Мідні покриття зазвичай наносять з кислих та ціаністих електролітах. З кислих електролітів використовують сірчаноокислі, піро-фосфатні, борфтористоводневі та

щавлевокислі. У промисловості застосовуються головним чином сірчаноокислі електроліти, прості за складом, стабільні в роботі та відносно дешеві, а також ціаністі, борфтористоводневі і певною мірою пірофосфатні.

Склад сірчаноокислих електролітів при електролізі змінюється порівняно повільно, і вони не потребують частого коригування. У певних умовах у кислих електролітах можна при електроосажденні міді застосовувати значні густини струму (20-30 А/дм<sup>2</sup> і вище). Вихід струму в цих електролітах практично наближається до 100%. Вводячи спеціальні добавки, з мідних сірчаноокислих електролітів можна отримувати високоякісні дрібнокристалічні блискучі опади міді, що не потребують додаткового полірування.

Основний недолік мідних сірчаноокислих електролітів є можливість одержання з них якісних покриттів безпосередньо на залізі та його сплавах внаслідок розчинення заліза в цих електролітах і виділення на ньому осаду так званої контактної міді, що володіє великою пористістю і неміцно тримається на поверхні, що покривається. Тому перед мідненням залізних або сталевих виробів у сірчаноокислих електролітах на їх поверхню необхідно попередньо осадити тонкий шар міді в ціаністих мідних електролітах або шар нікелю. Значним недоліком сірчаноокислих мідних електролітів є їх невисока розсіювальна здатність. Електрохімічний еквівалент міді в сірчаноокислих електролітах, у яких мідь знаходиться у вигляді двовалентних сполук, вдвічі менше, ніж у мідних ціаністих електролітах, що містять одновалентні сполуки міді [116].

Локальне електрохімічне осадження загалом використовує ті ж принципи, що і нанесення покриттів в електролізерах, проте має характерні особливості (рис.1.10). Друкуюча головка для локального електрохімічного осадження складається з електрода, який закінчується гострим накінецьником і занурюється у ванну з електролітом, що містить іони потрібного металу. Локалізоване електрохімічне осадження відбувається, коли кінчик електрода, який під'єднаний як анод, знаходиться дуже близько до підкладки, яка під'єднана як катод. Між цими двома електродами подається електрична напруга. Внаслідок цього

відбувається відновлення іонів металу між катодом і анодом та їх осадження на підкладці безпосередньо під вістрям анода [37, 38].

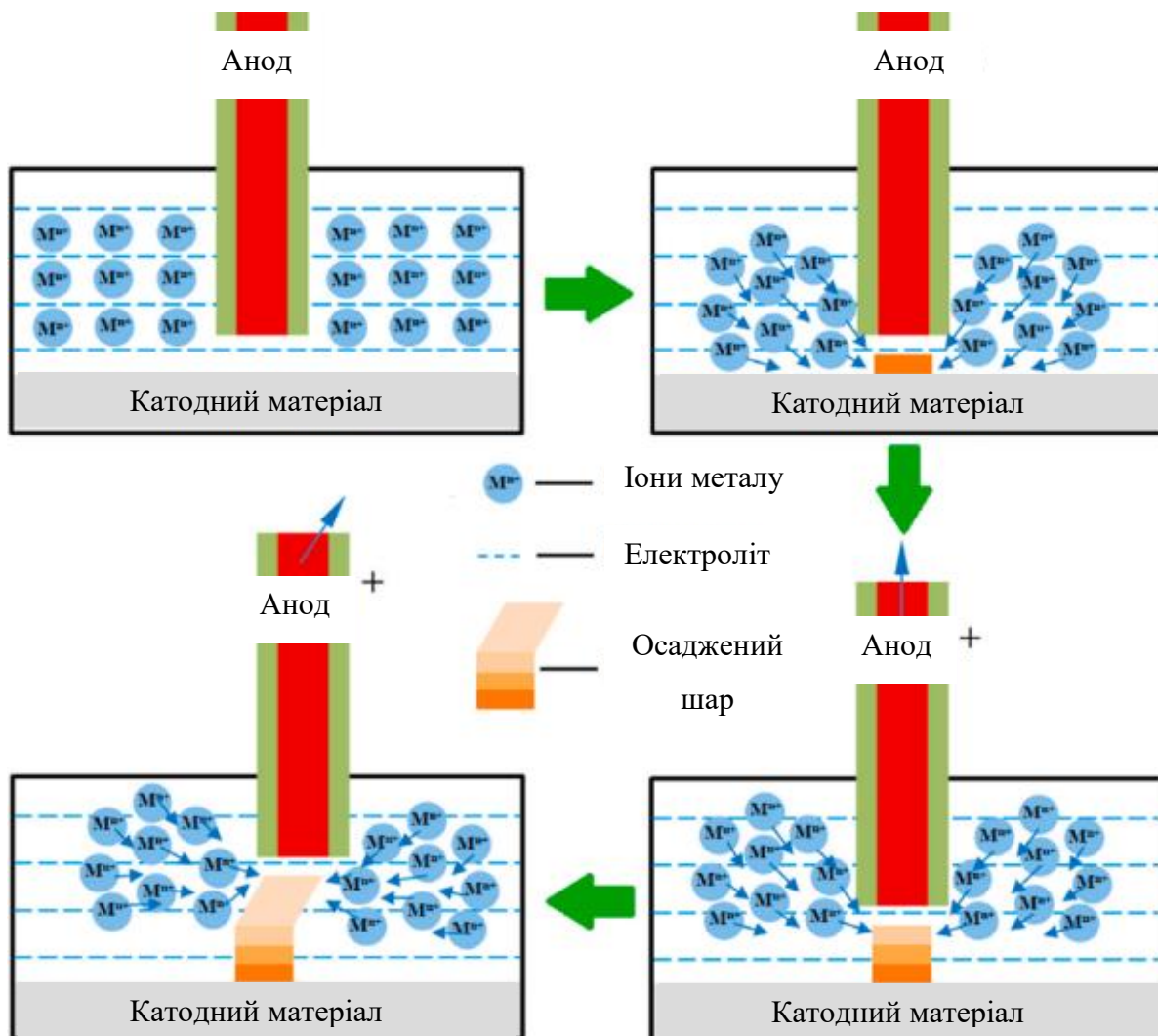


Рисунок 1.10 – Принципова схема створення мікроструктури методом локального електрохімічного осадження [37, 38].

#### 1.4 Розвиток технології адитивного електрохімічного виробництва

На рисунку 1.11 показано тенденцію публікацій за результатами пошуку в Web Of Knowledge за запитом «3D-printing AND (Electrodeposition OR Electroplating OR Plating)». Дослідження 3D-друку, заснованому на електроосадженні, мають майже таку ж тенденцію до зростання, як на рис. 1.11а, але вони також містяться у незначній частині публікацій про 3D-друк [38].

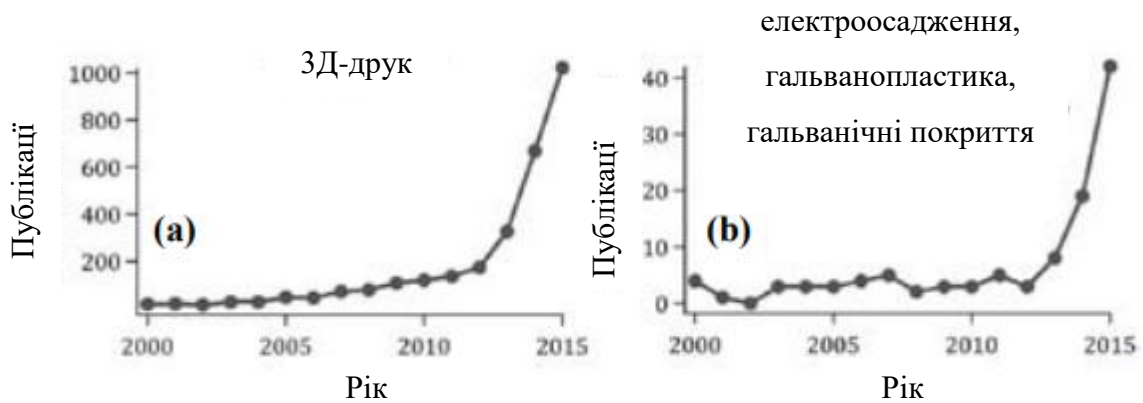


Рисунок 1.11 – Тенденції публікацій, що стосуються 3D-друку, виявлено за тематичними запитами, що включають (а) «3D-друк» і (б) підгрупи тем, які також включають «електроосадження або гальванопластика або гальванопокриття» [38].

Технології адитивного виробництва, засновані на електроосадженні, пропонують можливе вирішення обмежень щодо матеріалів (можливості осадження включають метали, сплави, напівпровідники та полімери), а також покращують можливості бокової та вертикальної роздільної здатності. Електроосадження особливо унікальне своєю здатністю створювати плівки з субнанометровою (одношаровою) вертикальною роздільною здатністю, що відкриває неосвоєний до цього часу ринок для 3D-друку. Очевидно, що адитивне виробництво з шляхом електроосадження відкриває широкий простір для подальших досліджень.

Загалом електрохімічне адитивне виробництво можна класифікувати на електрохімічне адитивне виробництво на основі маски та електрохімічне адитивне виробництво без маски залежно від того, використовується наскрізна маска чи ні. Адитивне електрохімічне мікровиробництво (мікро-АЕСМ) нетрадиційний метод виготовлення, який принципово використовує механізм електрохімічного осадження у відповідній формі для адитивного виробництва металевих виробів у масштабі нижче мікрометра. Мікро-АЕСМ, використаний на основі традиційної ECD на основі маски (форми яка відтворює форму деталі/зразка), вже давно широко використовується для виготовлення

двовимірних (2D) і квазі-тривимірних (квазі-3D або 2,5D) великомасштабних точних мікророзмірних металевих геометрій шляхом інверсного дублювання наскрізних фоторезистних масок із літографічним візерунком. Останнім часом, мікро-АЕСМ все більше приваблює своїми потенційними перевагами у створенні складних 3D прецизійних мікрогеометрій без пустот і тріщин із чудовою обробкою поверхні, і зараз розробляється як мікро-АВ без допомоги наскрізних масок, і тому цей вид мікро-АЕСМ без маски іноді називають електрохімічним мікровиробництвом (micro-ЕСАМ). У порівнянні з класичним металевим мікро-АВ, мікро-АЕСМ на основі маски є більш вигідним у виробництві високоточних і високоякісних поверхонь 2D мікро-геометрій, тоді як безмасковий мікро-АЕСМ є значно більш конкурентоспроможним у виробництві мікро- та нано об'єктів довільної форми, геометрії та масштабу з невеликою кількістю дефектів, мікропустот і мікротріщин [51, 52]. На сьогоднішній день розроблено кілька технологій мікро-АЕСМ для різних застосувань, і деякі з них уже використовуються комерційно[53].

Типовими є наступні методи АЕСМ електрохімічне осадження через маску, швидке створення маски (ІМ), електрохімічне виготовлення (FAB), локалізоване електроосадження (LECD), струменеве електрохімічне осадження (ECD), електроосадження в меніску (MCED), електрогідродинамічний окисно-відновний друк (EHD-RP), нанофабрикація на основі наконечників (TBN) і електроосадження за допомогою рідинного силового мікроскопа (FluidFM) (рис. 1.12).

У ECD на основі маски необхідний електроізоляційний фоторезист, щоб визначити області, які потрібно осадити метал. Іншими словами, ECD на основі маски певною мірою розглядається як процес дублювання металу, в якому металеві елементи та компоненти отримують шляхом зворотного відтворення форми рисунку візерункової наскрізної маски шляхом електрохімічного заповнення металевим матеріалом форм для фоторезисту. У цьому випадку неминуче існує нерівномірний розподіл густини струму на катоді, оскільки рисунки наскрізної маски різних розмірів і форм нерівномірно розділяють

поверхню катода. Отже, для ECD на основі маски однорідність товщини осаду, яка регулюється розподілом густини струму [57], як правило, є незадовільною.

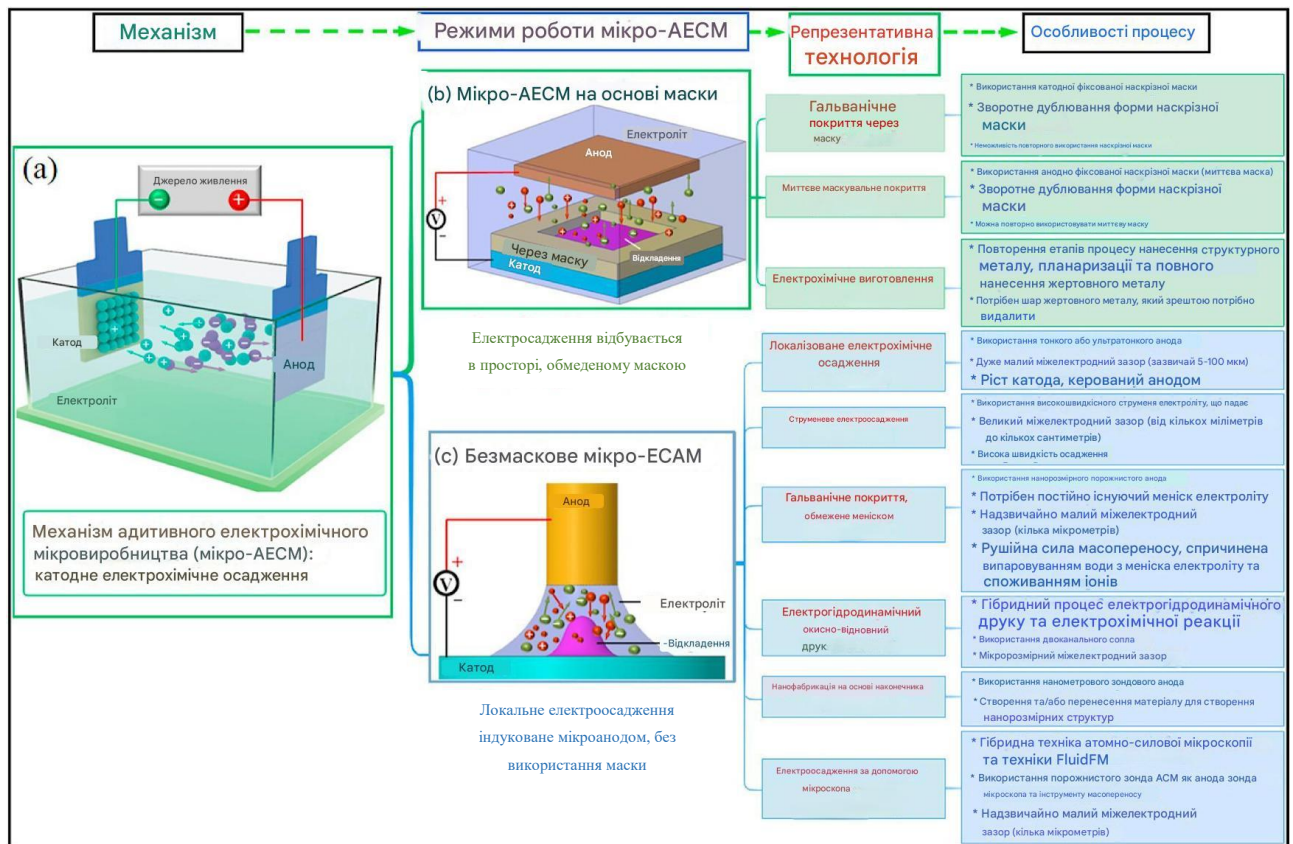


Рисунок 1.12 – Принципова схема електрохімічного осадження (ECD) та режими роботи адитивного електрохімічного мікробудування (мікро-АЕСМ).

(а) Принципова схема електрохімічного осадження (ECD). (б) Принципова схема та особливості процесу мікро-АЕСМ на основі маски. (в) Принципова схема та особливості процесу безмаскового мікро-ЕСАМ.

Крім того, мікропорожнини та порушення осадження часто спостерігаються при використанні надтової фоторезистивної маски в процесі ECD, оскільки позиціонування електрода відбувається в межах простору малого об'єму з високим співвідношенням сторін (HAR), у якому значною мірою існує обмеження масопереносу через сильно посилений вплив поверхневого натягу.

На відміну від цього, безмасковий ECD здійснюється без використання наскрізної маски, і міжелектродне середовище є практично відкритим, тому обмеження масопереносу не є актуальним питанням, але в багатьох випадках

спостерігається нерівномірний розподіл поля струму на катоді через низьку керованість потоку електроліту та/або розподілу електричного поля в міжелектродному проміжку (IEG). Таким чином, нерівномірний розподіл швидкості росту під час безмаскового ECD є звичайним явищем.

Локалізоване електрохімічне осадження та його гібридні варіанти виграли від розвитку зондової та мікрофлюїдної технології [58]. Техніка зонда змінюється від твердого мікроелектрода до порожнистої мікропіпетки [59], а потім до порожнистого зонда АСМ [60]. Для локалізованого електроосадження металу анод був щільним твердим електродом і його розмір становив від десятків до сотень мікрон. Однак із розвитком сучасної науки й техніки дослідникам стало важко друкувати більш тонкі структури за допомогою мікроелектрода зі щільним анодом. Навпаки, якщо перейти до анода з порожнистим електродом, то технологія продемонструє велику життєздатність.

Нанесення покриття через маску широко використовується для розробки інтегральних схем, друкованих плат і компонентів жорстких дисків. Ця техніка потребує маски для створення шару з рисунком, і, зазвичай, вимагає кількох етапів нанесення та видалення матеріалу, щоб повністю розробити рисунок. Останніми роками були розроблені нові методи електроосадження з використанням гнучких масок і витратних матеріалів у спробі скоротити кількість етапів виготовлення та збільшити геометричну складність виготовленої структури. Так, в одному прикладі використовуються гнучкі маски для наскрізного покриття 3D-форм. Гнучкі маски вирізаються лазером до потрібної форми, а потім наклеюються на неплоскі провідні підкладки. Після електроосадження маски видаляються. В іншому методі багат шарового виробництва використовується жертвний матеріал, який витравлюється після електроосадження для створення 3D-об'єктів [39]. При такому виробництві зміна швидкості масообміну або густини струму під час осадження сплавів NiFe може призвести до створення розчинних шарів, багатих залізом, і шарів, багатих нікелем, з однієї ванни. Цей метод виробництва дає змогу створювати тривимірні елементи, такі як мікроредуктори, де стандартний об'єкт із покриттям через

маску (екструдована двовимірна форма) має вбудовані тривимірні шари, які можна частково або повністю витравлювати [40].

Найскладнішою та комерційно успішною електрохімічною технологією, що використовує витратні матеріали для виготовлення 3D об'єктів, є електрохімічне виробництво (EFAB) або MICA (форма EFAB другого покоління), яке комерціалізує Microfabrica. EFAB — це триступеневий процес. На шар, що складається з осажденного жертвенного матеріалу, осаджують конструкційний матеріал та планаризують поверхні. Спочатку жертвований матеріал (зазвичай мідь) осаджується за допомогою попередньо виготовленої негативної мікроформи. Потім інший матеріал (зазвичай нікель) осаджується, заповнюючи проміжки, залишені мікроформою, а також осаджується поверх жертвенного матеріалу. Нарешті, обидва матеріали вирівнюються до бажаної товщини шару. Після повторення, доки всі шари збірки не будуть завершені, жертвований матеріал витравлюється, залишаючи лише збережений основний матеріал з лініями товщиною до 20 мкм.

Незважаючи на успіх EFAB у мікробиробництві, він не має всіх рис адитивного виробництва вільної форми, оскільки існують апаратні маски та планаризація від шару до шару. Наскрізне маскове покриття та EFAB мають деякі переваги у виборі матеріалу та кращу просторову роздільну здатність, ніж SL, SLS, 3DP та FDM, але не можуть бути повністю програмно налаштовані. Покриття через маску та EFAB мають деякі переваги у виборі матеріалу та кращу просторову роздільну здатність, ніж SL, SLS, 3DP та FDM, але не є повністю програмно-реконфігурованими. Зокрема, покриття через маску та EFAB використовують фізичні маски або штампи для розробки своїх шаблонів. Методи електроосадження з прямим нанесення (DW) необхідні для поєднання роздільної здатності та матеріальних можливостей в адитивному електроосадженні зі зручними програмно керованими методами, такими як FDM та SLS.

Застосування електричного поля між провідною підкладкою та мікроелектродом у безпосередній близькості створює дуже локалізований розподіл струму на підкладці. Бокова роздільна здатність визначається

розмірами мікроелектрода. Високорозвинена технологія скануючого зонда, така як скануюча електрохімічна мікроскопія (SECM) і скануюча тунельна мікроскопія (STM), дає змогу отримати структуру нанометрового масштабу як для електроосадження, так і для травлення [41, 42].

Пряме осадження за допомогою мікроелектрода забезпечує локальний контроль густини струму та легко дозволяє досягати субмікронної роздільної здатності, проте має обмежену швидкість масопереносу через дифузію, що може обмежувати швидкість росту матеріалу. Системи струминного гальванічного покриття усувають обмеження масообміну, забезпечуючи контрольовані конвективно-дифузійні швидкості масообміну на підкладці. Один із перших методів струминного нанесення прямого запису був розроблений IBM у 1982 році (лазерно-струменеве гальванічне покриття) [43, 44, 45]. Ця технологія дозволяє досягти швидкості осадження  $50 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$  шляхом поєднання струминної конвекції з лінійно спрямованим лазером для подальшого покращення масообміну та кінетичної швидкості. Контроль масообміну та локальної густини струму дозволяє осаджувати матеріали в широкому діапазоні і може бути налаштований програмним забезпеченням.

Прецизійна металева мікроструктура та мікрокомпонент часто є основними носіями, які забезпечують і функціонують у деяких високотехнологічних мікророзмірних продуктах, включаючи компоненти електронної упаковки, прецизійне обладнання, мініатюрні аерокосмічні пристрої та мікроелектромеханічні системи (MEMS) тощо. Таким чином, економічно ефективно виготовлення цих металевих мікрогеометрій інтенсивно вивчалось протягом тривалого часу. На сьогоднішній день розроблено різні методи мікровиробництва металу, включаючи механічну мікрообробку (мікрофрезерування, мікронастроювання, мікросвердління тощо) [46], мікрообробку високоенергетичним променем (лазерний промінь, електронні промені, в пучку тощо) [47], мікрообробку електророзрядом (мікро-EDM) [48], мікроелектрохімічну обробку (мікро-ECM) та електрохімічне осадження (BCD) [49]. Проте більшість із цих методів мікромеханічної обробки створюють

мікрогеометрії субтрактивним способом виробництва, завдяки якому діапазон вибору матеріалу та досяжна геометрична форма значно обмежені.

## 1.5 Класифікація методів адитивного електрохімічного виробництва

### 1.5.1 Обмежене меніском електрохімічне осадження

Хоча локалізоване електрохімічне осадження на основі мікроелектродів добре розроблене, існує багато проблем у виготовленні складних тривимірних структур, а точність локалізації все ще низька. Для подальшого підвищення точності осадження та зменшення споживання електроліту була розроблена технологія MSED для локалізованого осадження тривимірної структури. MSED має такі переваги, як висока якість осадження, хороша локалізація та висока точність 3D-друку. Цей метод дозволяє проводити хімічну реакцію в мікрокраплинах на кінці порожнистого зонда як мікроелектрохімічної ванни. Кілька металевих матеріалів, таких як Cu, Pt, Co, Ni та Au, були успішно осаджені за допомогою цього підходу.

У 2010 році Ху та ін. опублікував метод електроосадження з використанням термодинамічно стабільної поведінки мікромасштабного або нанорозмірного рідкого меніска для побудови тривимірних структур чистої міді та платини. Було представлено автоматизований процес скріплення дроту, що дозволяє використовувати дріт діаметром менше 1 мкм і розміром з'єднання менше 3 мкм, як показано на рис. 1.13b, с. Ця технологія була використана для отримання з'єднань з високою щільністю та високою якістю, а також складних тривимірних мікро- і навіть нанорозмірних структур [61]. Для подальшого розвитку технології MSED у 2015 році Сеол та ін. [62] представили ефективну стратегію 3D-друку для контролю внутрішньої структури в електроосаджених металевих мікроструктурах, які можна використовувати для виготовлення складних металевих мікроструктур. Форму та розмір структури легко контролювати шляхом регулювання умов росту. Вони прояснили залежність зростаючої металевої структури від випаровування розчинника (води). Крім того, складні тривимірні архітектури можна створити, з'єднавши кілька опор. Як

показано на рис. 1.13d, була виготовлена сітчаста структура. На рис. 13e показано, що була виготовлена змішана структура з порожнистими кінцями та суцільним тілом. Рисунок 1.13f описує скульптуру майстра бойових мистецтв.

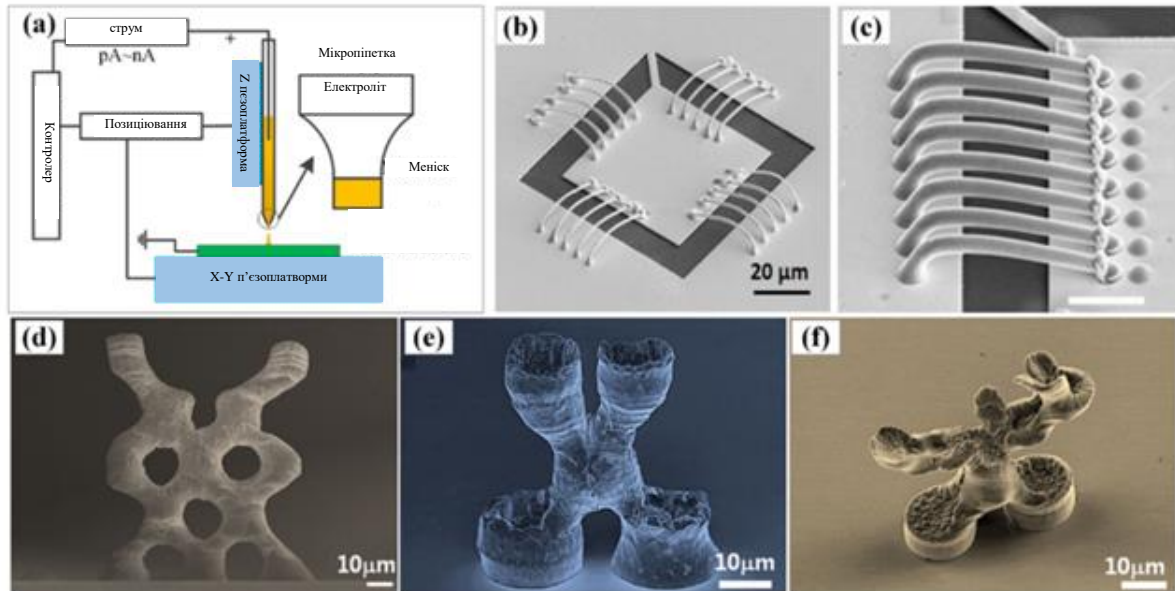


Рисунок 1.13 - а MSED для 3D-структур на основі скануючої насадки. b, c Мікропровідники з'єднують дві провідні прокладки [61]. d Сітчаста структура на основі дротяної структури, e змішана структура з порожнистими кінцями і суцільним тілом, і f майстер бойових мистецтв [62].

Ключовий параметр MSED полягає в обмеженнях форми області електроліту в меніску, тому необхідно проаналізувати профіль меніска; фактична форма рідинного містка меніска спостерігалася за допомогою оптичного мікроскопа з боковим видом [63] незабезпечує безпосереднього вивченню морфології осаду, а порівняльна двоствольна піпетка може одночасно реалізувати виготовлення струмопровідних полімерних наноструктур та вивченні поверхні виробу [64]. Щоб ще більше підвищити ефективність друку, для MSED також використовуються триствольні нанопіпетки [65] або багатоствольні піпетки. Для подальшого підвищення ефективності друку для MSED також використовуються нанопіпетки з трьома або кількома циліндрами. Можна одночасно надрукувати кілька порожнистих труб і багато похилих твердих циліндрів для MSED, який, як очікується, реалізує металеві конструкції

на основі широкомасштабного 3D-друку [66], як показано на рис.1.13(с-е). Можна помітити, що MESC не тільки мав хорошу продуктивність у простому структурному друці, але також мав унікальні переваги у виробництві вертикальних ємнісних мікроелектромеханічних перемикачів [67].

Надруковані перемикачі мали хорошу еластичність, близьку до металічної міді. Завдяки аналізу мікроструктури та механічних властивостей металевого матеріалу було встановлено, що метал, надрукований під дією імпульсного електроосадження, демонструє відмінні механічні властивості, включаючи високу пластичність і міцність. Результати аналізу за допомогою сфокусованого іонного променя (FIB) і трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) показують, що надрукований метал був повністю щільним, з невеликою кількістю домішок і дефектів мікроструктури, а границя текучості перевищувала 960 МПа.

#### 1.5.2 Локалізоване електрохімічне осадження за допомогою зонда

Незважаючи на численні переваги процесу MSED, ця технологія електроосадження все одно призводить до осадження гальванічного покриття з діаметром площі покриття більшим, ніж у фактичної друкованої структури. Крім того, ця технологія в основному використовувала дротяну структуру для нанесення матеріалів з низькою швидкістю друку. Щоб мінімізувати площу гальванічного покриття, локалізоване електроосадження розвинулось як технологія мікроадитивного виробництва.

Таке електроосадження має високу точність локалізації осаду. Ця технологія спочатку була застосована для маніпулювання біологічними клітинами [73] та біофізики [74] і використовувалася для виробництва електрохімічних мікродобавок металу з великим значенням. Однак швидкість осадження набагато вища, ніж при електроосадженні, обмеженому меніском (рис. 1.14). Зараз швидкість осадження в обладнанні промислового рівня для виробництва мікродобавок може досягати 10 мкм/с.

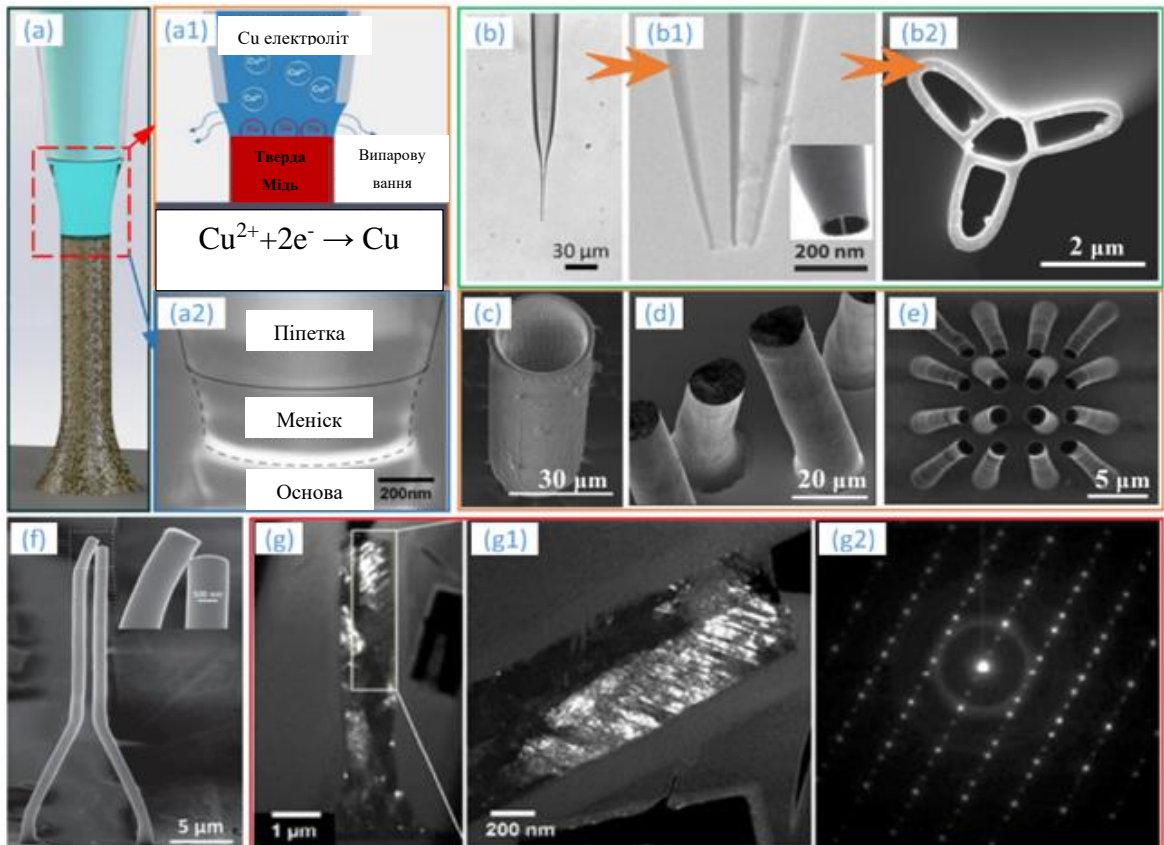


Рисунок 1.14 - Розвиток передової технології MCE. (a) Формування меніскового з'єднання між зондом і підкладкою [68]. (b) SEM-зображення нанопіпетки з одним циліндром [69]. (b1) SEM зображення нанопіпетки з двома бочками [70]. (b2) SEM зображення нанопіпетки з декількома бочками [71] (авторське право 2018, ACS). (c) Виготовлена мікропорожниста трубка з гарною внутрішньою поверхнею, (d) суцільні нахилені стовпи, вирівняні в ряд, і (e) структура квадратної піраміди [66]. (f) Вертикальний ємнісний мікроелектромеханічний перемикач [67]. (g) Дані TEM для виявлення зерен всередині друкованої міді [72]

У 2016 році Lusa та ін. [75] запропонували новий метод 3D-друку на основі порожнистого зонда АСМ (атомно-силового мікроскопа). Ця техніка може бути безпосередньо депонована без будь-якої підтримки на основі функції зонда АСМ. Метод базується на консольному отворі наконечника АСМ під назвою FluidFM. Ці пластинчасті пучки діють як джерело локалізованих іонів металу в електрохімічних комірках, що призводить до локальних реакцій покриття безпосередньо в отворі наконечника. На рис. 1.15 а, б, схематична діаграма

тривимірного друку металу на основі FluidFM. Зразок для електрохімічного осадження, наведений на рис. 1.15с, має форму потрійної спіралі, сформованої пошаровим методом; різні кольори використані для наочного відображення складної звивистої геометрії. На рис. 1.15d показано структуру стінки товщиною 1 мкм і висотою 15 мкм (час осадження 15 хв).

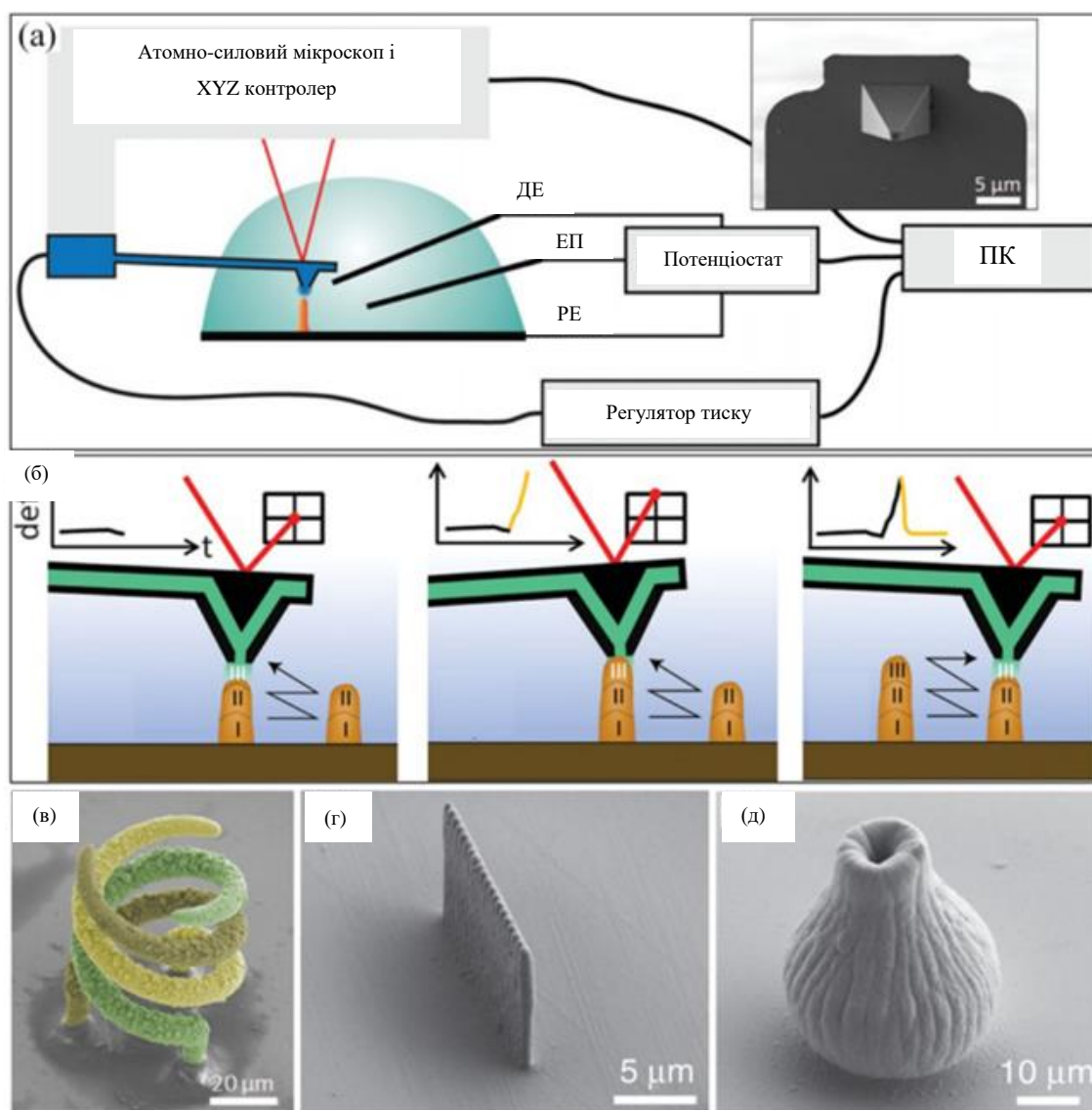


Рисунок 1.15 - а) Металевий 3D-друк на основі FluidFM. б) Процес друку двох колон поруч. в) Потрійна спіральна структура. г) Проста структура стінок, д) Порожниста ваза [75]

На рис. 1.15е показано тривимірну структуровану порожнисту вазу (час осадження 80 хв). Консольний промінь, наповнений розчином солі металу ( $\text{CuSO}_4$ ), впливав з отвору в зонді FluidFM і точно регулювався контролером тиску. У цій конфігурації наконечник зонда FluidFM містить допоміжний електроліт як локальне джерело іонів металу.

Зонд FluidFM відігравав дві ролі: одна була зондом мікроскопа, а інша була інструментом масообміну, що дозволило виготовляти крихітні структури шляхом прямого перенесення матеріалу. У процесі пошарового друку 3D-структури першим шаром був шар тонкої плівки 20 мкм товщиною 27 нм. Другий шар осаджував прямокутну структуру 12 мкм x 12 мкм на верхню поверхню першого шару. Третій шар являв собою чотири конуса з часом контакту 1 с і тиском 200 мбар. Результати чітко демонструють доцільність досягнення високоточної 3D-нанофабрикації розмірів наноб'єктів, а також доцільність реальної пропускної здатності та загальної точності розмірів. Ця робота пришвидшила розвиток перспективного застосування 3D шаруватих наноструктур [76].

Однією з найочевидніших переваг FluidFM є те, що тиск можна регулювати, щоб контролювати діаметр осаду в режимі online. Джорджіо та ін. [77] розробили конструкцію з чотирма спіралями, кожна з яких мала різний діаметр. Таким чином, ретельно регулюючи розмір вокселів різних елементів в одному об'єкті, можна було значно підвищити пропускну здатність, що забезпечило б вищу швидкість виготовлення більших структур, зберігаючи при цьому достатньо високу просторову роздільну здатність для її крихких частин [77]. Для демонстрації можливостей застосування методу була надрукована копія скульптури Мікеланджело «Давид» у великому масштабі (рис. 1.16) [78].

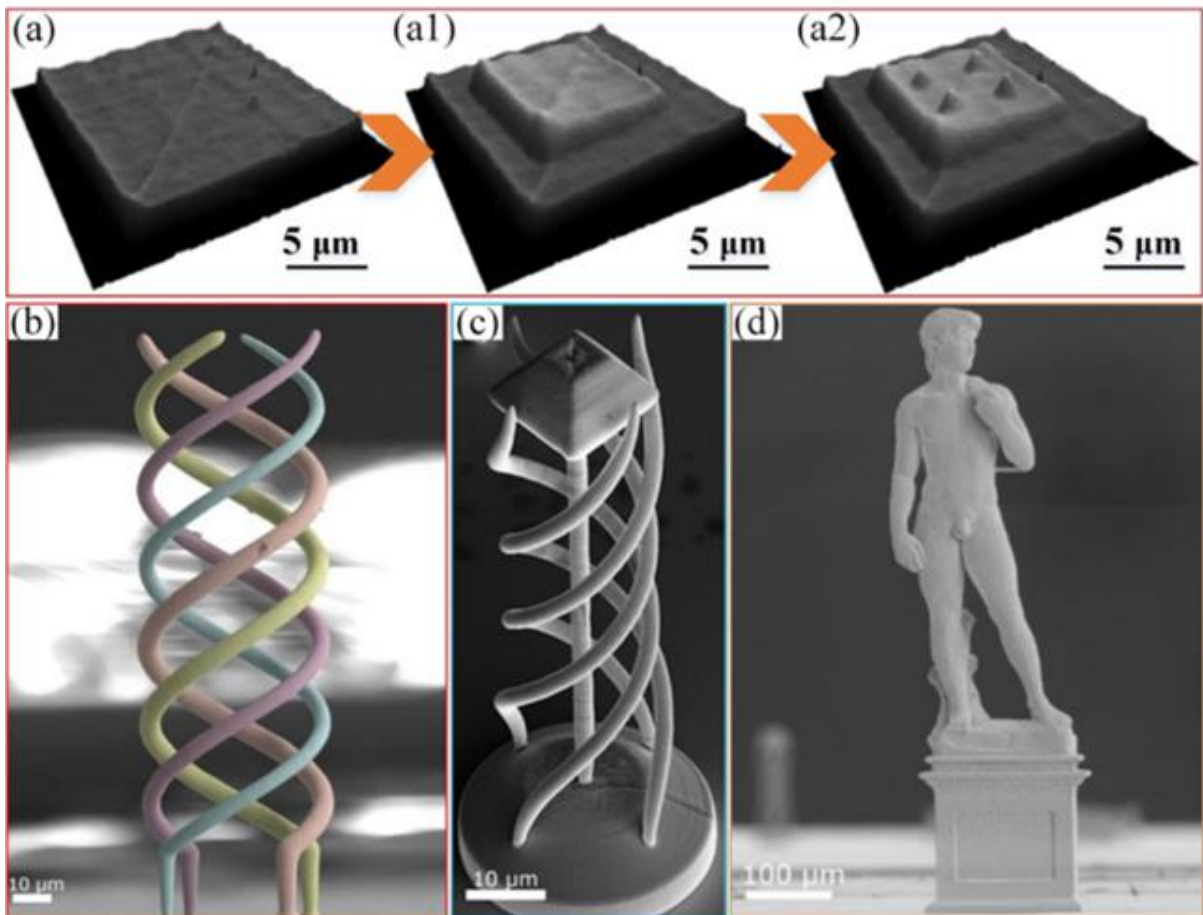


Рисунок 1.16 - (a) AFM топографічні зображення послідовності друку для тришарової структури [79];(b) Чотири переплетені котушки (несправжній колір) і (c) змішана структура з дроту та піраміди [77]. (d) Репліка Давида [78].

### 1.5.3 Електрохімічний друк

Електрохімічний друк (ЕсР) [80] [81] - це процес безмаскового електроосадження, який дозволяє осаджувати структури металів і сплавів на провідні підкладки. Система ЕсР складається з спеціального програмного забезпечення драйвера друку LabVIEW, апаратного забезпечення, електролітів і мікророзпилювачів, які створюють складні візерунки, покриваючи окремі точки металів і сплавів під час мікροструменевого розпилення растрів на підкладці.

Незважаючи на свої численні технічні переваги, електрохімічне виробництво мікроаддитивів все ще стикається з низкою неминучих проблем. У майбутньому три напрямки потребують подальших досліджень і розробок у процесі LECD, включаючи шляхи підвищення ефективності осадження,

розширення спектру осаджуваних матеріалів і структур, а також вивчення механізму формування речовини при осадженні.

1.6 Вплив параметрів процесу на якість та точність електрохімічного адитивного виробництва.

Найважливішими змінними параметрами, які впливають на процес локалізованого електрохімічного осадження, є електрична напруга між катодом і анодом, концентрація іонів в електроліті, наявність деяких добавок і матеріали, з яких виготовлені наконечник і підкладка. Оптимальні значення цих параметрів залежать від матеріалу, що осаджується. Більшість досліджень, присвячених параметрам процесу локалізованого електрохімічного осадження, зосереджені на металевих міді та нікелі [83, 84].

У дослідженні LECD з осадження 3D гвинтових мікроструктур нікелю було виявлено, що масоперенесення є лімітуючим фактором швидкості, і швидкість осадження досягала 6 мкм/с [85]. За допомогою процесу LECD було осаджено декілька металів, включаючи мідь [86, 87, 88], нікель [85, 89], золото [90], та їхніх сплавів [91, 92]. Для осадження міді на золоті електроди використовували LECD з реверсним струмом, нижчими за область граничного струму, де для прогнозування профілю осадження чисельно розраховували вторинний розподіл струму в дослідженні [93]. Виконано моделювання процесу електроосадження нікелю, що перебігає в умовах масообмінного контролю. Вплив імпульсного струму на перебіг процесу досліджено теоретично та підтверджено експериментально, а за допомогою аналізу чутливості визначено ключові параметри, що суттєво впливають на процес [94]. Чисельне моделювання електроосадження міді в умовах імпульсного струму показало, що вища частота струму осадження призводить до зменшення граничної густини дифузійного струму [95]. Моделювання імпульсного осадження нікелю на основі феноменологічного підходу показало, що для періодів імпульсів менше 10 мс поведінку осадження визначають характеристики подвійного електричного шару [96]. За допомогою потенціостатичної моделі осадження нікелю було показано,

що електроосадження підпорядковується механізму зародкоутворення та напівсферичного росту [97]. Нещодавно для розуміння поведінки осадження під час LECD також були використані дослідження, що базуються на моделюванні методом скінченних елементів [98, 99, 100].

Огляд вищезгаданої літератури показує, що було проведено кілька досліджень з моделювання електроосадження нижче області граничного струму і при великих міжелектродних проміжках. Однак в ЕСАМ електроосадження відбувається в області високих надпотенціалів, що часто призводить до досягнення граничних густин струму, і при мікронних міжелектродних проміжках. Малий міжелектродний проміжок використовується в ЕСАМ, оскільки було виявлено, що він покращує локалізацію осаду [99].

Електрична напруга має значний вплив на швидкість осадження та пористість 3D-друкованих структур. Чим вища напруга подається в ланцюг, тим більший струм проходить через нього, а отже, і швидкість осадження вища. Однак Ель-Гіар та ін. [101] виміряли найвищу швидкість осадження при 4,3 В, незалежно від того, що найбільший струм був виміряний при 4,8 В. Причиною цієї дисгармонії є локальне виснаження іонів навколо наконечника при більших струмах. Коли прикладена напруга перевищує певне значення, густина струму осадження може перевищити граничну густину струму, що може викликати утворення бульбашок, які перешкоджають росту 3D-друкованої структури, і швидкість осадження тоді сповільнюється. З цієї причини надрукована структура має пористість [101]. Тому необхідно правильно встановити напругу і швидкість руху друкуючої головки, щоб отримати найвищу швидкість друку зі збереженням бажаних структурних властивостей [102].

Катагаї та ін. [103] і Müller та ін. [104] вивчали вплив відстані між кінчиком анода і підкладкою на локалізоване електрохімічне осадження. На їхню думку, занадто малий простір між вістрям і підкладкою може спричинити нерівномірне осадження через локальне виснаження. З іншого боку, осадження відбувається швидше і точніше локалізується при менших відстанях [103].

Kamraaj та ін. [105] також надрукували структуру нікелю на надзвичайно малих відстанях (5-10 мкм). Вони виявили, що при такій малій відстані осадження не відбувається між вістрям і підкладкою через іонне виснаження. Осадження відбувається тільки в області біля вістря, що призводить до утворення порожнистої структури.

Said et al. [102] зосередилися на швидкості руху друкуючої головки вгору при 3D-друку вертикальних структур. Вони змоделювали профілі осадження для трьох ситуацій: рух друкуючої головки повільніше, швидше та із швидкістю, що дорівнює швидкості росту друкованої структури. У разі повільнішого руху відбувається надмірне осадження в бічному напрямку, тоді як зростання у вертикальному напрямку обмежується швидкістю руху друкуючої головки. При дуже низькій швидкості руху друкуючої головки осадження може навіть зупинитися. Якщо швидкість руху друкуючої головки перевищує швидкість росту друкованої структури, друкується пориста структура. При дуже швидкому русі структура може бути навіть порожнистою. В оптимальних умовах, коли швидкість руху друкуючої головки дорівнює зростанню друкованої структури, можна досягти найбільш правильної форми і найточніших розмірів.

У роботі Seol et al. [106] підкреслено важливість взаємної взаємодії між осадженням, що керується дифузією та транспортом заряду, а також запропоновано нову стратегію для покращення бічної чіткості та зниження пористості 3D-друкованих матеріалів за допомогою мікрорадіографії RTG. Завдяки технології RTG вони визначили критичну відстань між вістрям анода і підкладкою, за якої осадження відбувається в більшій мірі за рахунок транспорту заряду, що стало причиною отримання структур з вищою пористістю.

Yeо та ін. [107, 108] розглядали механічні способи покращення властивостей осаджених структур та роздільної здатності 3D-друку. Завдяки електроду, що обертається, осадження було більш однорідним, що призвело до зменшення кількості дефектів у надрукованих 3D-структурах. Вони також запропонували використовувати ультразвукові коливання, які безперервно видаляли бульбашки кисню, що утворювалися під час осадження і

перешкоджали зростанню осажденої структури. Таким чином вони підвищили швидкість осадження і точність розмірів у процесі 3D-друку. Інший спосіб видалення бульбашок кисню запропонували Lee та ін. [109]. У своєму дослідженні вони використовували горизонтально орієнтовану установку, де підкладка не лежала на будівельній платформі, а стояла перпендикулярно до неї. Кінчик анода був наближений до підкладки. Завдяки такій орієнтації бульбашки втікали вгору і не застрягали під кінчиком анода.

Автори [110, 111] проводили локалізоване електрохімічне осадження з використанням імпульсної напруги. На їхню думку, імпульсна напруга призводить до вищої густини струму і сприяє нерівномірному розподілу струму, що індукує утворення дрібнозернистих структур з гладкою поверхнею. Вони виявили, що при більш високій напрузі і довших робочих циклах формуються пористі структури з шорсткою поверхнею. При меншій напрузі і коротших робочих циклах друкуються щільніші структури з більш гладкою поверхнею завдяки поповненню виснажених іонів під наконечником між робочими циклами.

Для локалізованого електрохімічного осадження міді найчастіше використовують кислі сульфатні електроліти [112]. Li та ін. [113] спостерігали вплив концентрації  $H_2SO_4$  на швидкість друку на морфологію друкованих структур, осаджених з розчину  $CuSO_4$ . У випадку використання ванни без  $H_2SO_4$  формувалися асиметричні структури з великою кількістю відгалужень, які ставали більшими зі збільшенням напруги. Після додавання  $H_2SO_4$  формувалися рівномірні нерозгалужені структури циліндричної форми з постійним діаметром при всіх напругах. Однак швидкість друку була нижчою. Поверхня надрукованих структур була більш гладкою при вищій напрузі.

Метод 3D-друку з використанням принципу електрохімічного осадження металів є перспективним для отримання дуже малих пористих зразків. Більшість сучасних комерційних методів 3D-друку, з іншого боку, використовуються для друку об'єктів (в тому числі і пористих), які мають значно більші розміри [114, 115]. Таким чином, метод 3D-друку з використанням електрохімічного

принципу є вузькоспеціалізованим методом для отримання дрібнопористих провідних зразків.

### 1.7. Постановка завдань дослідження

Електрохімічний 3D-друк — це, можна сказати, «холодна» альтернатива традиційним адитивним технологіям 3D-друку, у якій формування металу відбувається із найдрібніших часток атомів, отриманих при відновленні іонів через контрольоване локальне електроосадження без нагріву та фазових переходів. Процес може здійснюватися за кімнатної температури, з мінімальною енергоємністю та з точністю на рівні декількох мікронів.

Розвиток таких технологій відкриває можливості для виготовлення складнопрофільних об'єктів з високою точністю без значних енерговитрат. Для подальшого розвитку технології електрохімічного 3D-друку та побудови на його основі виробничих технологій слід вирішити такі задачі.

1. Методом комп'ютерного моделювання визначити фактори впливу на локалізацію осадження міді.
2. Провести аналіз впливу компонентів електроліту міднення на розподіл електричного поля та осаду по поверхні катода. Визначити оптимальний склад електроліту для локального електроосадження.
3. Провести локальне електроосадження одномірного об'єкту, проаналізувати точність осадження методом профілометрії.
4. Визначити точність локального осадження мідного об'єкту при використанні рухомого анода.
5. Провести апробацію друку мідного об'єкту на електрохімічному 3D-принтері.
6. Визначити механічну твердість та корозійну стійкість міді, отриманої методом електрохімічного 3D-друку та порівняти їх з властивостями міді, отриманої традиційними методами.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досягнення мети дисертаційного дослідження, яка полягала в аналізі впливу умов локального електроосадження на точність електрохімічного 3D-друку та дослідженні властивостей отриманих матеріалів, було використано комплекс теоретичних та експериментальних методів. До них належать комп'ютерне моделювання, експериментальне локальне та гальванічне електроосадження, електрохімічні вимірювання, а також методи аналізу структури, механічних та корозійних властивостей отриманих зразків міді.

### 2.1. Побудова комп'ютерної моделі процесу електроосадження

Моделювання процесу електрохімічного осадження проводили в середовищі COMSOL Multiphysics з використанням вбудованого модуля "Long-term growth of copper deposits". Модель описувала розподіл електричного поля в електродах, електроліті та на поверхні електродів використовуючи лінійні залежності між густиною струму та перенапругою. Метод використовувався для аналізу впливу параметрів електроосадження на точність формування осаду та для встановлення оптимальних умов процесу, таких як міжелектродна відстань, електропровідність та поляризованість електроліту, з метою досягнення максимальної локалізації осадження. У моделі варіювали ключові параметри процесу:

- Міжелектродну відстань (між краєм капіляра та основою) в межах 0,1 – 5 мм.
- Електропровідність електроліту в межах 0,01–0,5 См/см.
- Нахил поляризаційної кривої катодного осадження міді (обернену поляризованість) в межах 100–5000 мА/(В·см<sup>2</sup>).

Комп'ютерне моделювання на основі методу скінченних елементів, що використовується в COMSOL Multiphysics, дозволяє чисельно розв'язувати складні системи диференціальних рівнянь, які описують фізичні процеси. Система розбивається на велику кількість простих елементів, у межах яких

рівняння розв'язуються, що дає змогу отримати розподіл фізичних величин (наприклад, густини струму або товщини осаду) по всьому об'єму моделі.

## 2.2. Експериментальне отримання зразків міді

### 2.2.1. Локальне електрохімічне осадження (електрохімічний 3D-друк)

Для верифікації оптимальних умов електроосадження, визначених шляхом моделювання, та для виготовлення зразків міді методом адитивного виробництва (3D-друк) для подальшого аналізу їх властивостей проводили локальне електроосадження. Метод базується на законах електролізу Фарадея. Під дією постійного струму іони міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ) з розчину електроліту відновлюються на поверхні катода (основи), утворюючи шар металевої міді. Локалізація процесу досягається завдяки малим розмірам анода та невеликій відстані до катода, що концентрує електричне поле в зоні під анодом.

Склади розчинів електролітів для визначення оптимальних умов електроосадження наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Склади електролітів для визначення оптимальних умов електроосадження.

Номер електроліту	$\text{CuSO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>	KCl, г/дм <sup>3</sup>	Желатин, мг/дм <sup>3</sup>	RUBIN T-200
1	300				
2	200				
3	200	60			
4	200	60	0,2		
5	200	60	0,2	25–50	
6	200	60	0,2		2 мл/дм <sup>3</sup> А 8 мл/дм <sup>3</sup> G 2 мл/дм <sup>3</sup> Е

Комірка локального електроосадження наведена на рисунку 2.1. Катодом слугувала металева пластина (Ст3). Анод (свинцевий) розміщувався всередині діелектричного поліпропіленового капіляра на заданій відстані над катодом (до 5 мм). Нерозчинний анод було обрано для запобігання потрапляння в осад анодного шламу.

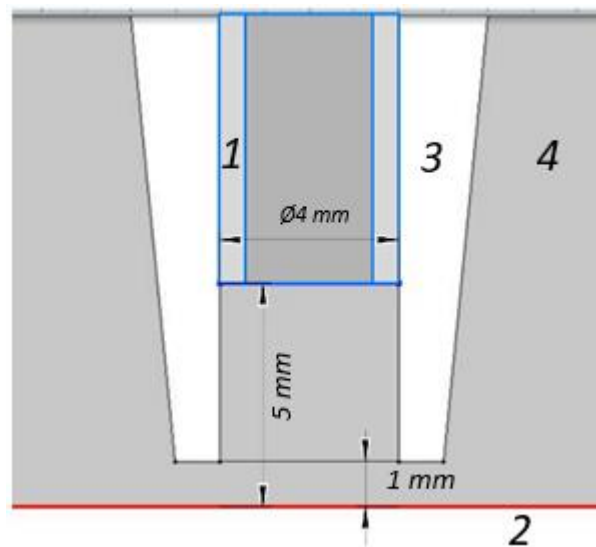


Рисунок 2.1 - Схема комірки електроосадження: 1 – робочий електрод-анод; 2 – металева основа-катод; 3 – діелектричний капіляр; 4 – електроліт.

Процес друку виконується на поверхні пластини, розміщеної на дні пластикової посудини. У посудину заливали 1 л електроліту, рівень якого був на 1,5-2 см вище пластини. Посудину поміщали під капіляром з робочим електродом - анодом.

Пластина була прикріплена до негативного полюса джерела постійного струму, а анода, розміщеного всередині сопла принтера до позитивного полюса. Процес друку запускали шляхом увімкнення струму після розміщення анода в певному положенні посудини. Джерело струму підтримувало постійне значення струму, змінюючи прикладену напругу.

В залежності від мети дослідження, капіляр був нерухомий або приводився в рух. Фото установки для локального електроосадження в статичних умовах наведено на рисунку 2.2.

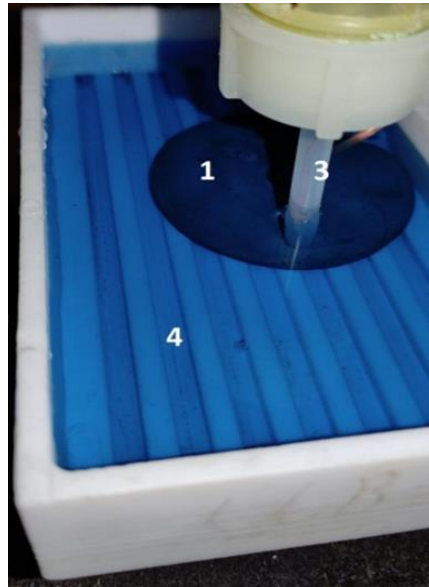


Рисунок 2.2 - Локальне осадження одномірного об'єкта в статичних умовах:  
1 – металева основа-катод; 3 – діелектричний капіляр з розміщеним всередині анодом 2; 4 – електроліт.

Для досліджень процесів локального електроосадження в динамічних умовах робочий електрод приводився в рух. Для колового руху робочого електрода його було закріплено на вал електродвигуна, що обертався зі швидкістю  $1 \text{ c}^{-1}$ . Конструкція лабораторної установки наведена на рисунку 2.3.

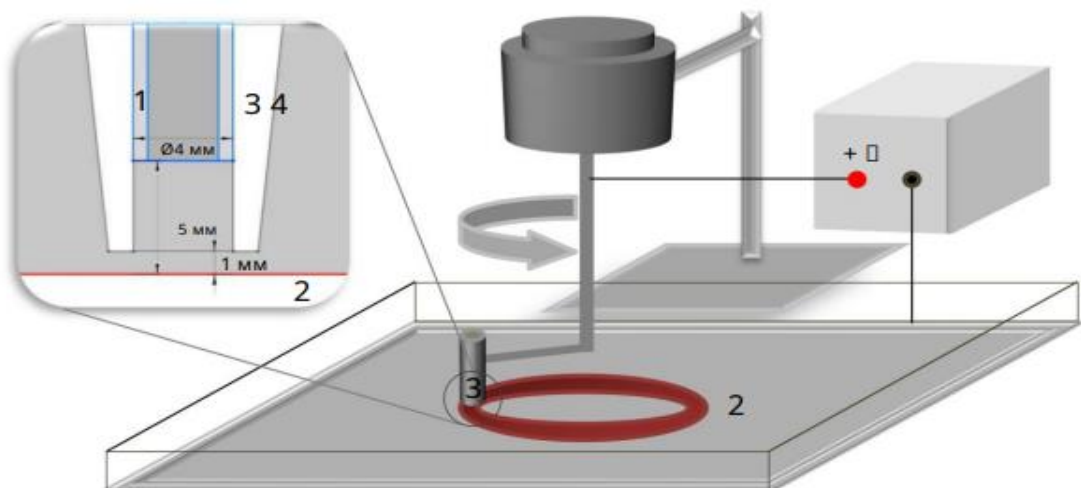


Рисунок 2.3 - Лабораторна установка для локального електроосадження :  
а) квадратних зразків; б) круглих зразків. 1 – свинцевий стержень (а), платинова фольга (анод) (б); 2 – основа з нержавіючої сталі (катод); 3 – поліпропіленовий капіляр; 4 – електроліт.

Випробування електрохімічного 3D-друку проводили шляхом формування квадратних об'єктів. Рух анода для формування об'єкта задавався за допомогою G-коду, згенерованого в програмі Ultimaker Cura. Зовнішній вигляд моделі в програмному забезпеченні UltiMaker Cura показано на рисунку. Розмір об'єкта становив 20×20 мм, а висота – 2 мм. Об'єкт було нарізано в G-код з такими параметрами: швидкість руху сопла F1200, напрямок руху по координатах (X60.178, Y60.179), висота шару (Z0.001), що відповідає 1 мкм у слайсері. G-код було завантажено в 3D-принтер

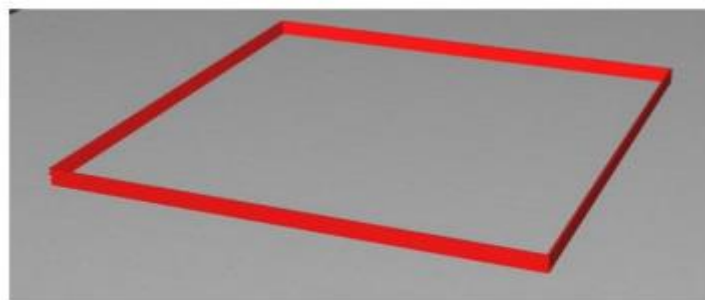


Рисунок 2.4 - Зовнішній вигляд квадратної моделі, що використовується в 3D-друку в програмному забезпеченні UltiMaker Cura.

Електрохімічну комірку розміщували в раму 3D-принера. Схема установки наведена на рисунку 2.5

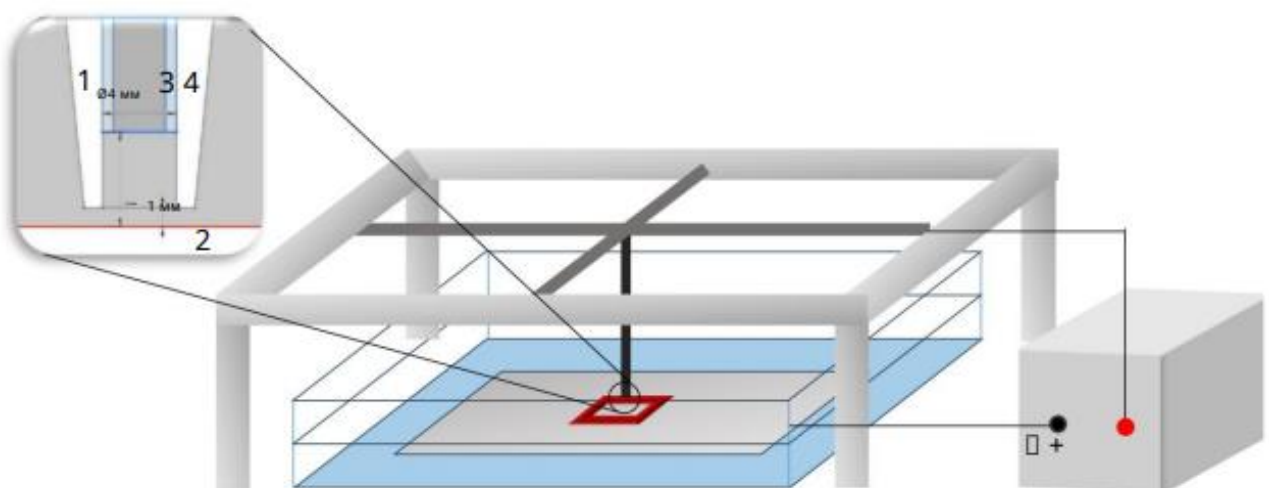


Рисунок 2.5 - Лабораторна установка для локального електроосадження:  
 1 – анод (платиновий або свинцевий); 2 - катод (пластина з нержавіючої сталі);  
 3 - поліпропіленовий капіляр; 4 – електроліт.

Електроосадження проводили на поверхні металевої пластини. Густина струму в розрахунку на діаметр капіляра досягала  $5 \text{ А/дм}^2$ . Тривалі осадження обирали в залежності від очікуваної товщини нанесеного металу від 60 до 480 хв.

### 2.2.2. Традиційне гальванічне осадження

Для порівняння властивостей зразки електрохімічно осадженої міді також отримували методом традиційного гальванічного осадження. Зразок, підключений в якості катоду, розміщували у ванні між двома мідними анодами. Вертикальне розташування електродів запобігало потраплянню анодного шламу на поверхню катода. Параметри електроосадження (склад електроліту, густина струму) були аналогічними тим, що використовувались для локального осадження.

Метод застосовувався для отримання контрольних зразків гальванічної міді з метою порівняння їхніх механічних та корозійних властивостей із властивостями міді, отриманої методом 3D-друку, та металургійної міді (Марка М1).

## 2.3. Електрохімічні вимірювання

### 2.3.1. Поляризаційні вимірювання

Поляризаційні залежності отримували за допомогою потенціостата Versastat-3-200 (Ametek) у стандартній триелектродній комірці. Робочим електродом слугував торець мідного циліндра, допоміжним — платинова пластина, а електродом порівняння — насичений хлоридсрібний електрод. Вимірювання проводили в гальваностатичному та потенціодинамічному режимах (зі швидкістю розгортки  $0,5 \text{ мВ/с}$ ).

Метод полягає у вимірюванні струму, що протікає через робочий електрод, як функції від прикладеного до нього потенціалу. Отримана вольт-амперна характеристика (поляризаційна крива) відображає кінетику електрохімічного процесу.

Вимірювання проводили для визначення нахилу катодної поляризаційної кривої процесу осадження міді ( $di/dE$ ), який є ключовим параметром, що характеризує розподіл струму і впливає на точність осадження. Ці дані використовувалися як вхідні параметри для комп'ютерного моделювання.

### 2.3.2. Вимірювання електропровідності

Електропровідність розчинів електролітів вимірювали за допомогою потенціостата Versastat-3-200 (Ametek) між двома однаковими платиновими електродами, розташованими на фіксованій відстані 1 см. Сталу комірки для визначення електропровідності визначали з розчину, з відомою електропровідністю 0,2 М КСІ.

Метод використовувався для визначення електропровідності ( $\kappa$ ) досліджуваних електролітів, оскільки цей параметр суттєво впливає на розподіл електричного поля і, відповідно, на точність осадження. Дані використовувалися як вхідні параметри для комп'ютерного моделювання.

### 2.3.3. Оцінка корозійної стійкості методом поляризаційного опору (LPR)

Корозійну стійкість мідних зразків оцінювали в 3,5 % водному розчині NaCl. Зразки покривали водостійкою фарбою, залишаючи відкритою робочу поверхню площею 0,5 см<sup>2</sup>. Отримували залежності струм-потенціал зі швидкістю розгортки 2 мВ/с. Швидкість корозії розраховували за допомогою рівняння Стерна-Гірі, використовуючи нахил поляризаційної кривої поблизу стаціонарного потенціалу (ОСР).

Метод застосовувався для кількісної оцінки та порівняння швидкості корозії зразків міді, отриманих різними методами: 3D-друком, гальванічним осадженням та металургійним шляхом.

## 2.4. Характеризація об'єктів

### 2.4.1. 3D-профілометрія

Метод 3D-профілометрії використовувався для аналізу геометрії та профілю поверхні осаджених об'єктів, порівняння реального профілю з очікуваним (розрахованим у моделі) та визначення відсотка металу, осадженого за межами цільової зони.

Профіль поверхні осаджених зразків аналізували з точністю 0,625 мкм у горизонтальній площині та 0,25 мкм у вертикальній (рис. 2.6). Для кільцеподібних зразків профілограми знімали в чотирьох позиціях (через кожні 90°).

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 методика оцінки точності наведена на рисунку 2.7. 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 –  $S_2$ .



Рисунок 2.6 - Аналіз морфології поверхні методом 3Д-профілометрії.

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  $b = S_2/S_1$ ;

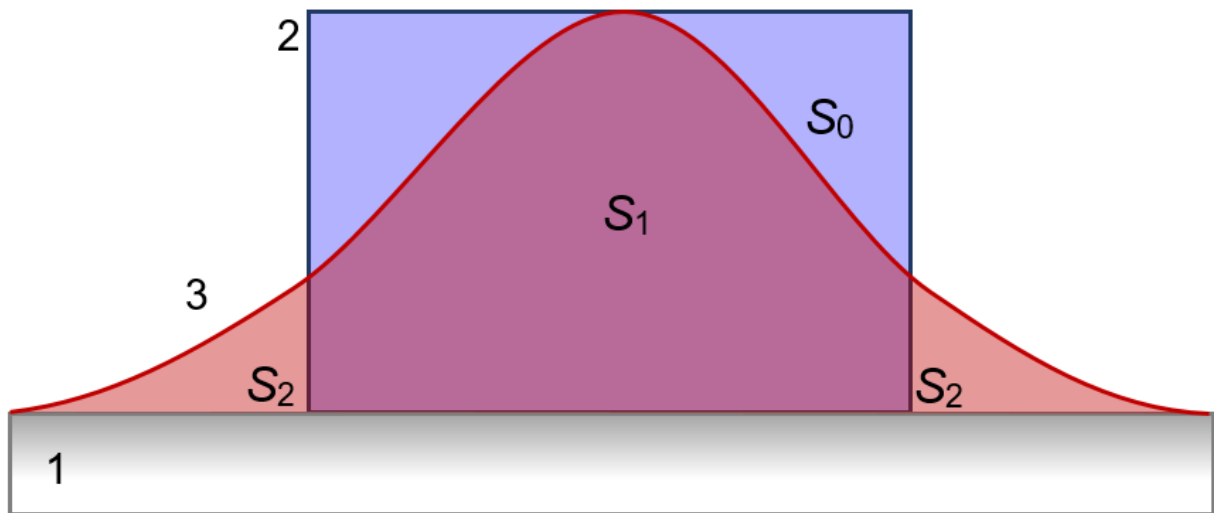


Рисунок 2.7 – Схема обробки результатів локального електроосадження:

- 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.

#### 2.4.2. Оптична та скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)

Для візуального аналізу поверхні зразків та шліфів, зокрема для візуалізації форми та розміру кристалічних зерен, використовували оптичний мікроскоп iScore IS.1053-PLMi та растровий електронний мікроскоп TESCAN VEGA3, оснащений EDX-аналізатором, для дослідження морфології поверхні.

РЕМ формує зображення поверхні за допомогою сфокусованого пучка електронів, що сканує зразок. Аналіз сигналів, що виникають внаслідок взаємодії електронів з поверхнею, дозволяє отримати інформацію про морфологію та склад зразка з високою роздільною здатністю.

### 2.4.3. Рентгенофазовий аналіз (РФА)

РФА використовувався для фазового аналізу осадів, визначення переважної кристалографічної орієнтації, розрахунку розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) та ступеня деформації кристалічної ґратки міді. Метод базується на явищі дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці речовини. Ця інформація не міститься у наданих джерелах. За кутами та інтенсивністю дифрагованих променів можна визначити фазовий склад, тип кристалічної ґратки та її параметри.

Рентгенівські спектри отримували на дифрактометрі Ultima-IV, Rigaku. Аналіз дифрактограм проводили за допомогою програмного забезпечення PDXL та міжнародної бази дифракційних даних ICDD (PDF-2)(катодна трубка  $KCu_{\alpha}$ ).

### 2.4.4. Визначення мікромеханічних властивостей

Метод застосовувався для визначення та порівняння таких мікромеханічних характеристик, як мікротвердість за Мейером (НМ), модуль Юнга (E) та коефіцієнт пластичності ( $K_{elast}$ ) для зразків міді різного походження. Метод полягає у безперервній реєстрації залежності навантаження на індентор від глибини його проникнення в матеріал. Аналіз отриманої кривої "навантаження-розвантаження" дозволяє розрахувати низку механічних властивостей матеріалу.

Мікромеханічні характеристики визначали на універсальному мікротвердомірі-скратч-тестері "Мікрон-гамма" методом інструментального індентування. Використовувався індентор Берковича, який втискався у поверхню зразка з постійною швидкістю навантаження (50 мН/с) при максимальному навантаженні 50 сН.

## РОЗДІЛ 3. ВПЛИВУ УМОВ ЛОКАЛЬНОГО ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НА ТОЧНІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО 3D-ДРУКУ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ

### 3.1. Кінетичні закономірності осадження міді

Процес електроосадження міді є результатом електрохімічного відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на катоді, який перебуває під від'ємним потенціалом відносно анода. Узагальнене рівняння катодної реакції подане у вигляді:



Швидкість осадження визначається електричним струмом, що проходить через електрохімічну комірку, та прямо пропорційна кількості відновлених іонів міді за одиницю часу. Маса осадженого металу  $m$  пов'язана із зарядом, що пройшов через систему, згідно із законом Фарадея:

Залежність між прикладеним потенціалом і щільністю струму характеризується поляризаційною кривою. Типова форма катодної поляризаційної залежності для процесу електроосадження міді наведена на рис. 3.1.

На ній чітко виділяються дві області: лінійна (кінетична) — із зростаючою залежністю  $i=f(E)$  та нахилом  $di/dE$ , і область граничного струму, у якій швидкість процесу визначається масоперенесенням і практично не залежить від потенціалу.

Для визначення оптимальних параметрів локального електроосадження міді була побудована комп'ютерна модель в середовищі COMSOL Multiphysics в модулі "Long-term growth of copper deposits". Схематичне зображення межі поділу фаз у моделі наведено на рисунку 3.2

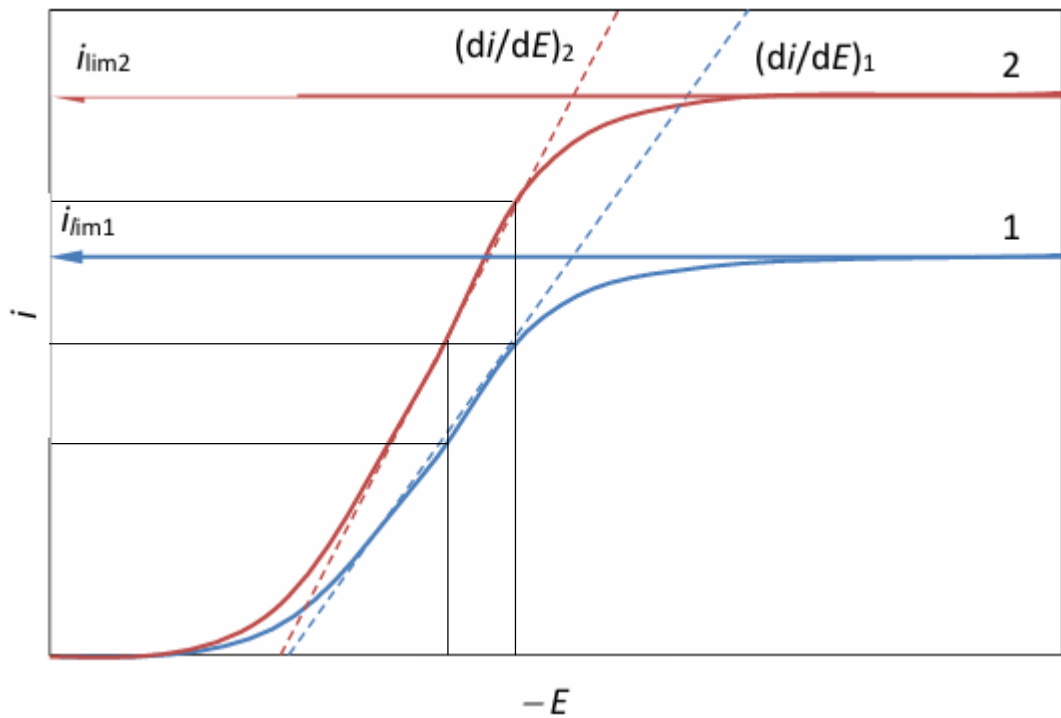


Рисунок 3.1 – Типова крива поляризації для осадження міді: 1 – стаціонарне осадження; 2 – відносний рух електрода та розчину.

Модель описують такими рівняннями.

$$\nabla \mathbf{i} = 0, \quad \mathbf{i} = \sigma \nabla U \quad (3.2)$$

Поширення електричного поля в об'ємі електроліту:

$$\nabla \mathbf{i} = 0, \quad \mathbf{i} = \kappa \nabla E. \quad (3.3)$$

Для поверхні електродів використано спрощені лінійні залежності:

$$\mathbf{i} = b \eta, \quad (3.4)$$

$$\eta = U - E - E^0, \quad (3.5)$$

де  $\mathbf{i}$  – густина струму,  $A/cm^2$ ;

$\sigma$  та  $\kappa$  – електропровідність електрода та електроліту відповідно;

$U$  – напруга на комірці, В;

$\eta$  – перенапруга, В;

$b$  – нахил поляризаційної кривої;

$E$  – потенціал в електроліті, В;

$E^0$  – стаціонарний електродний потенціал, В.

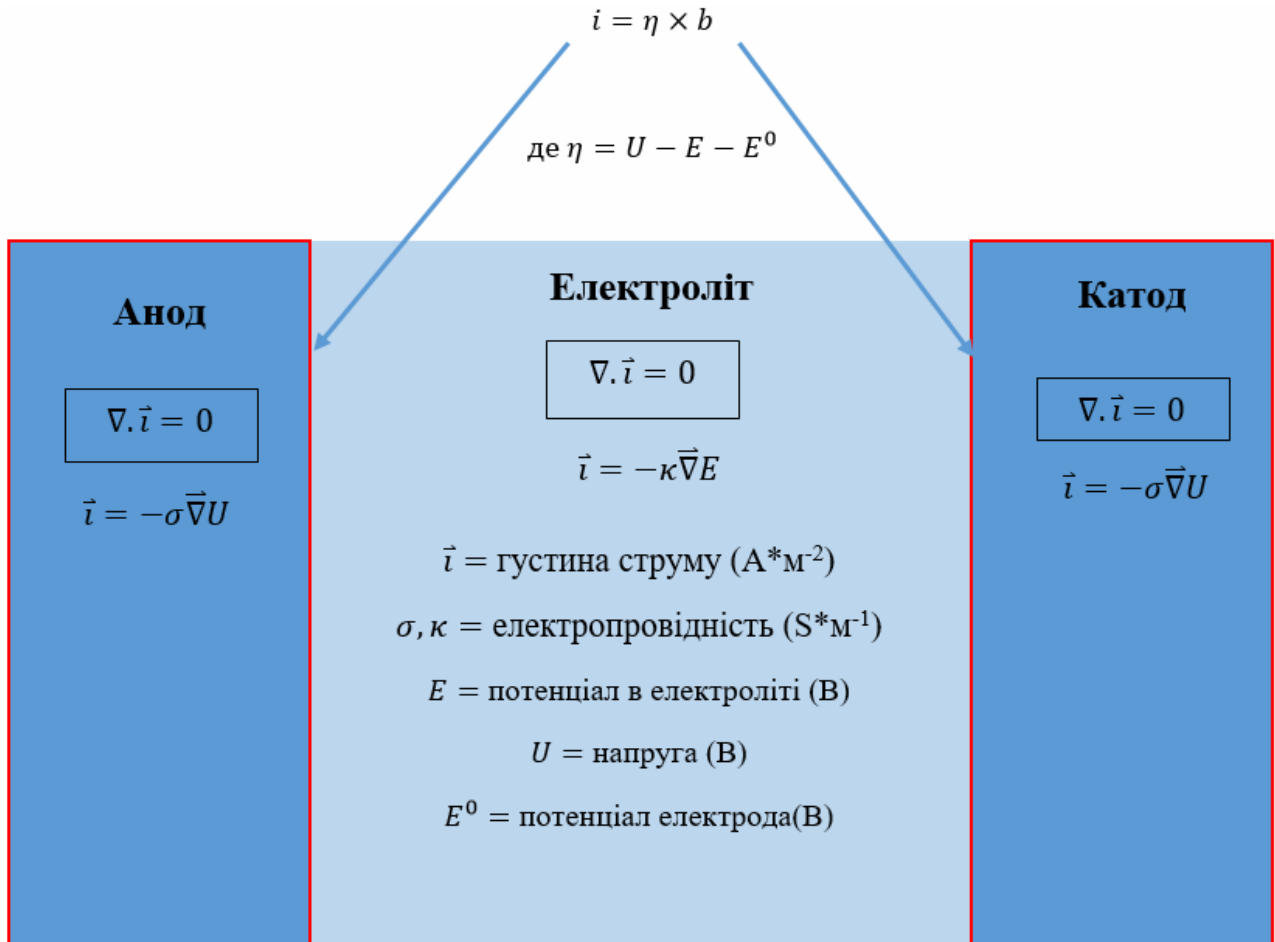


Рисунок 3.2 - Основні рівняння та граничні умови моделі вторинного розподілу струму в електрохімічній комірниці.

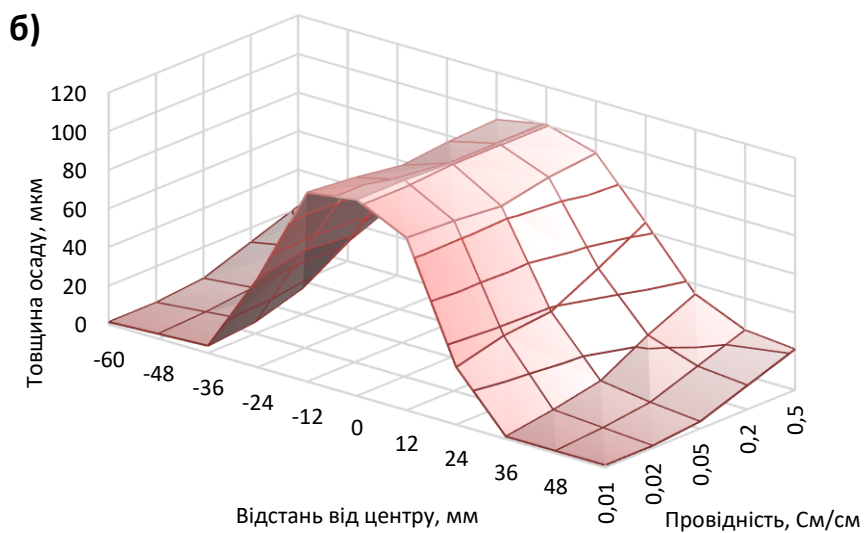
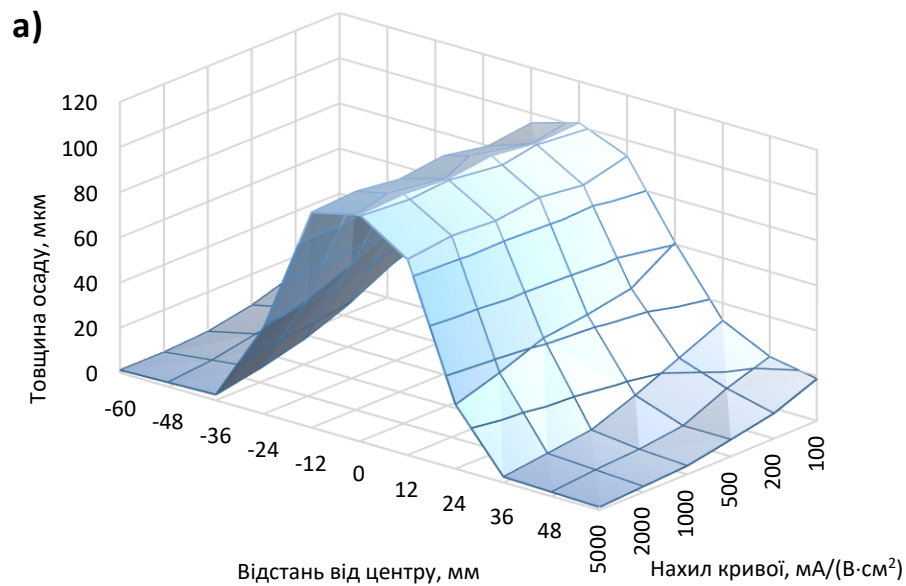
3.2. Моделювання впливу параметрів електроосадження на розподіл товщини металевого шару

Залежність товщини осажденного металу від відстані між капіляром та основою, електропровідності електроліту та величини оберненої поляризованості наведено на рис. 3.3. Результати комп'ютерного моделювання, проведеного для постійного струму, свідчать, що вплив зазначених параметрів на кількість металу, осажденного за межами робочої зони капіляра, має нелінійний характер.

Встановлено, що для забезпечення переважного осадження металу в області, обмеженій діаметром капіляра (при цьому частка металу, осадженого за межами капіляра, не перевищує 15 %), необхідно дотримуватись таких умов:

- відстань між краєм капіляра та поверхнею осадження — не більше 0,5 мм;
- електропровідність електроліту — не вище 0,02 См/см;
- нахил катодної поляризаційної кривої — не менше 2000 мА/(В·см<sup>2</sup>).

Недотримання таких вимог веде до зростання кількості осаду осадженого за межами кабіляру більше 15%.



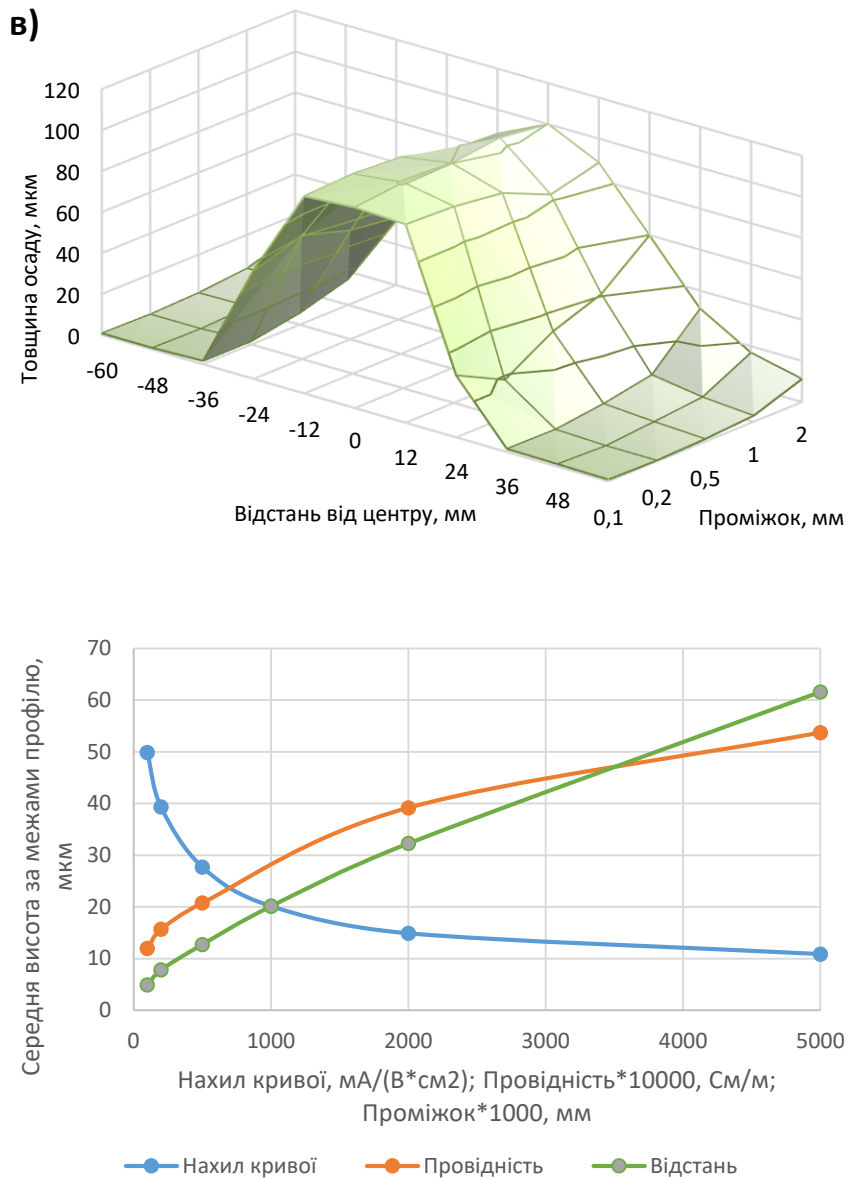


Рисунок 3.3 – Вплив параметрів електроосадження на розподіл товщини металу по поверхні: а – нахил поляризаційної кривої; б – електропровідність електроліту; в – відстані між краєм капіляра та поверхнею, на якій відбувається осадження; г – зведена залежність.

3.3. Дослідження поляризаційних характеристик електролітів різного складу.

Експериментальну верифікацію результатів комп'ютерного моделювання проводили із використанням серії електролітів міднення, склад яких наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 - Склади електролітів визначення оптимальних умов електроосадження.

Номер електроліту	CuSO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	KCl, г/дм <sup>3</sup>	Желатин, мг/дм <sup>3</sup>	RUBIN T-200
1	300				
2	200				
3	200	60			
4	200	60	0,2		
5	200	60	0,2	25–50	
6	200	60	0,2		2 мл/дм <sup>3</sup> А 8 мл/дм <sup>3</sup> G 2 мл/дм <sup>3</sup> Е

Поляризаційні залежності, отримані для електролітів різного складу, наведено на рис. 3.4, а розраховані параметри подано в табл. 3.2. Аналіз отриманих даних показав, що зміна концентрації іонів міді, кислотності середовища та вмісту хлориду калію чинить незначний вплив на нахил поляризаційної кривої (у межах 700–800 мА/(см<sup>2</sup>·В)).

Водночас, додавання поверхнево-активних речовин, зокрема желатину та органічної добавки RUBIN T-200, суттєво збільшує нахил катодної поляризаційної кривої. Максимальне значення цього параметра, яке становить 2120 мА/(см<sup>2</sup>·В), отримано для електроліту № 6, що містить добавку RUBIN T-200 (2 мл/дм<sup>3</sup> А, 8 мл/дм<sup>3</sup> G; 2 мл/дм<sup>3</sup> Е.)

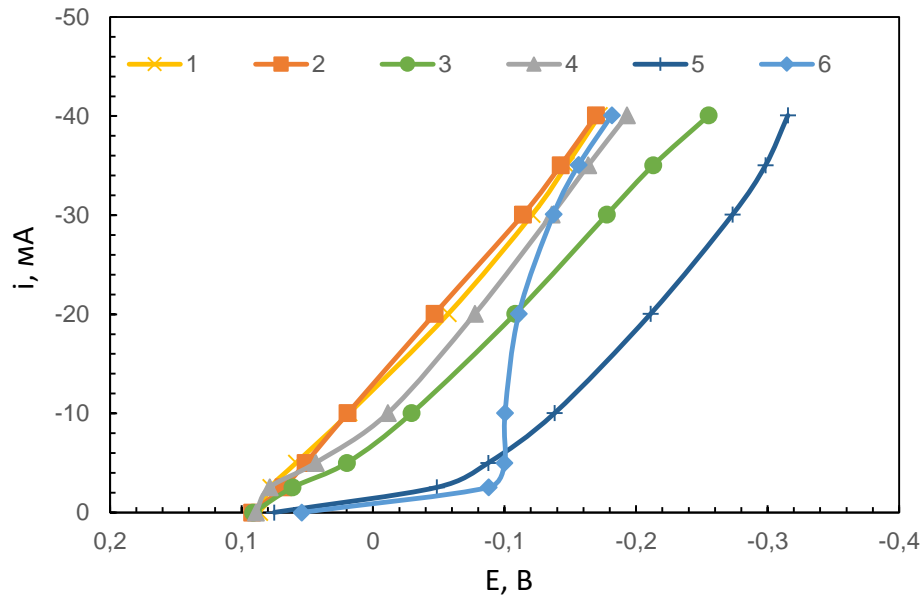


Рисунок 3.4 – Катодні стаціонарні поляризаційні криві процесу електроосадження міді з електролітів різного складу (нумпрація кривих відповідає складу електролітів, які наведено в табл. 3.1)

Таблиця 3.2 – Результати дослідження поляризаційних характеристик процесу електрохімічно мідження.

№ електроліту	Нахил катодного процесу $di/dE$ , $\text{mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V})$	Електропровідність, $\text{Cm}/\text{m}$	Критерій Вагнера
1	780	4,94	0,126
2	785	4,02	0,102
3	830	7,46	0,180
4	675	7,46	0,221
5	775	8,69	0,224
6	2120	5,68	0,054

Отримані результати узгоджуються із загальними закономірностями електролізу, згідно з якими підвищення концентрації електроліту та кислотності розчину сприяє збільшенню його електропровідності та підвищує розсіювальну здатність (критерій Вагнера зростає).

### 3.4. Верифікація вибраного складу електроліту при локальному електроосадженні

Для перевірки ефективності запропонованого електроліту № 6 проведено експеримент з локального електроосадження мідного циліндричного зразка. Осадження здійснювали протягом 1,5 год, при постійному (густина струму  $20 \text{ mA/cm}^2$ ) та імпульсному струмі, після чого поверхню аналізували методом тривимірної профілометрії (рис. 3.5).

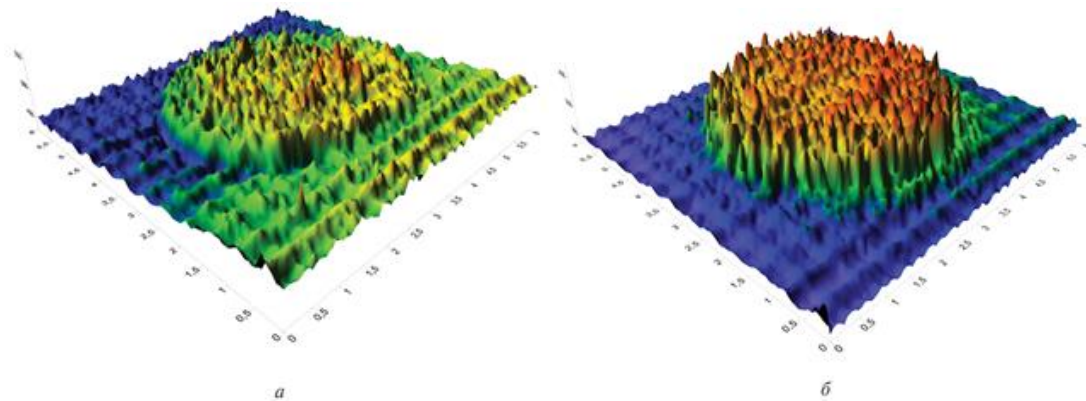


Рисунок 3.5 – 3D-профілометрія локально сформованих осадів завтовшки 100 мкм:  
а – постійний струм; б – імпульсний струм

На основі отриманих 3D-моделей сформованого шару металу побудовано усереднений профіль поверхні та здійснено його порівняння з теоретично очікуваним профілем (рис. 3.6).

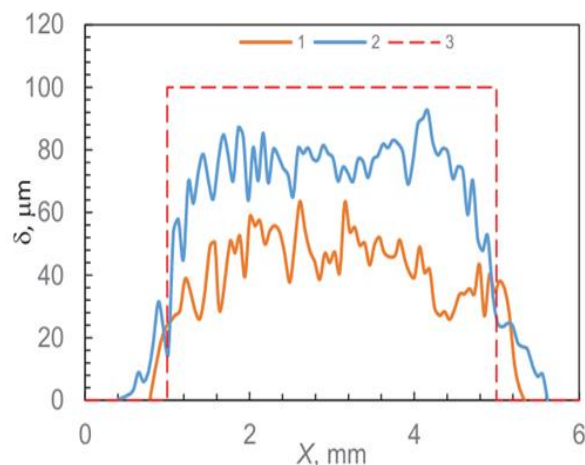


Рисунок 3.6 – 3D-профілометрія локально сформованих осадів завтовшки 100 мкм:  
1 – постійний струм; 2 – імпульсний струм

Результати аналізу показали, що кількість металу, осадженого за межами очікуваного профілю, становить 3,4 % у випадку електролізу постійним струмом та 5,0 % — при імпульсному режимі. Таким чином, застосування електроліту № 6 забезпечує локальне осадження міді в межах робочої зони капіляра не менше ніж на 95 %. [117]

### Висновки до розділу 3

1. Комп'ютерним моделюванням встановлено оптимальні умови: відстань між краєм капіляра та поверхнею, на якій відбувається осадження, не більше 0,5 мм, електроліт, в якому величина оберненого нахилу катодної поляризаційної кривої становить не нижче  $2000 \text{ mA}/(\text{V} \times \text{cm}^2)$  та електропровідність не вище  $0,02 \text{ См/см}$ .

2. Досліджено вплив складу електроліту на обернену поляризованість катодного процесу та його електропровідність. Підібрано оптимальний склад електроліту, що містить  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4$ ,  $60 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$  та добавку RUBIN T-200. В обраному електроліті величина (поляризаційний опір) оберненого нахилу катодної поляризаційної кривої становить  $2120 \text{ mA}/(\text{V} \times \text{cm}^2)$ .

3. Проведено верифікацію процесу локального електроосадження в обраному електроліті під час електроформування циліндричного об'єкта діаметром 4 мм і заввишки 100 мкм. Визначено, що за межами капіляра робочого електрода осаджено не більше 5 %.

4. Результати роботи можуть бути використані для створення системи електрохімічного 3D-друку. Подальші дослідження слід спрямувати на апробацію отриманих параметрів локального електроосадження в установці, яка моделює роботу 3D-принтера, та встановити точність і швидкість друку тривимірного об'єкта.

## РОЗДІЛ 4. ЛОКАЛЬНЕ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ З РУХОМИМ АНОДОМ

### 4.1. Вплив складу електроліту на кінетичні параметри процесу

Для дослідження процесу локального електроосадження в динамічних умовах було використано два електроліти міднення, склад яких відрізнявся за провідністю та складом, склади електролітів наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Склад електролітів

Компоненти	Вміст, г/дм <sup>3</sup>	
	Електроліт 1	Електроліт 2
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	200	200
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	75
KCl	1	0.3
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	-
Желатин	0.05	-
Добавка RUBIN T-200	-	2 мл/дм <sup>3</sup> RUBIN T200-A, 8 мл/дм <sup>3</sup> RUBIN T200-G, 2 мл/дм <sup>3</sup> RUBIN T200-E

В електролітах знято катодні поляризаційні криві осадження міді (рис. 4.1) та визначено електропровідність, параметри електролітів наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Електрохімічні параметри досліджуваних електролітів

№ електроліту	Електро- провідність, См/см	Нахил поляризаційної кривої, di/dE, мА/(В*см <sup>2</sup> )	Потенцівл осадження, В	Критерій Вагнера
1	0,068	320	0,3-0,5	0,425
2	0,231	1100	0,2-0,5	0,420

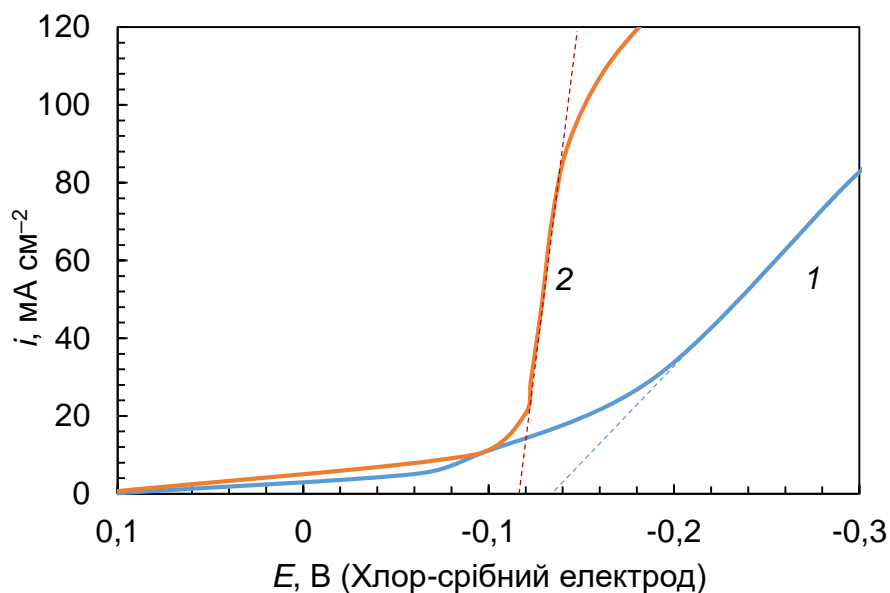


Рисунок 4.1 – Стаціонарні криві катодної поляризації осадження міді:  
1 - Електроліт 1; 2 - Електроліт 2.

Підвищення електропровідності електроліту сприяє збільшенню нахилу поляризаційної кривої, що свідчить про зростання швидкості електрохімічної реакції відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  при менших перенапругах. За умов руху анода процес осадження набуває локального характеру та відбувається переважно в зоні, що відповідає перерізу анода, тоді як за його межами реакція суттєво пригнічується внаслідок високої поляризації електродного процесу.

#### 4.2. Морфологічні особливості мідних осадів

Проведено серію експериментів із використанням рухомого анода-капіляра та визначено вплив руху електрода на локалізацію процесу осадження, параметри осадження наведені в табл. 4.3. Товщину осаду обирали виходячи з однакового часу осадження. При збільшенні густини струму в електроліті 1 відбувалось погіршення якості осаду.

Мідні осадки, отримані з електроліту №1 при густині струму 10-20  $\text{mA/cm}^2$ , мали дрібнокристалічну структуру. Їхня задана товщина не перевищувала 40  $\mu\text{m}$ . У разі використання електроліту №2 при густині струму 40-50  $\text{mA/cm}^2$  осадки набували компактнішої, але грубозернистої структури та темнішого кольору (рис. 4.2).

Таблиця 4.3 – Параметри осадження за використання рухомого аноду

Номер зразка	Електроліт	Густина струму , мА/см <sup>2</sup>	Очікувана товщина, мкм
1	1	11	20
2	1	20	40
3	2	40	50
4	2	50	50
5	2	40	200
6	2	50	200

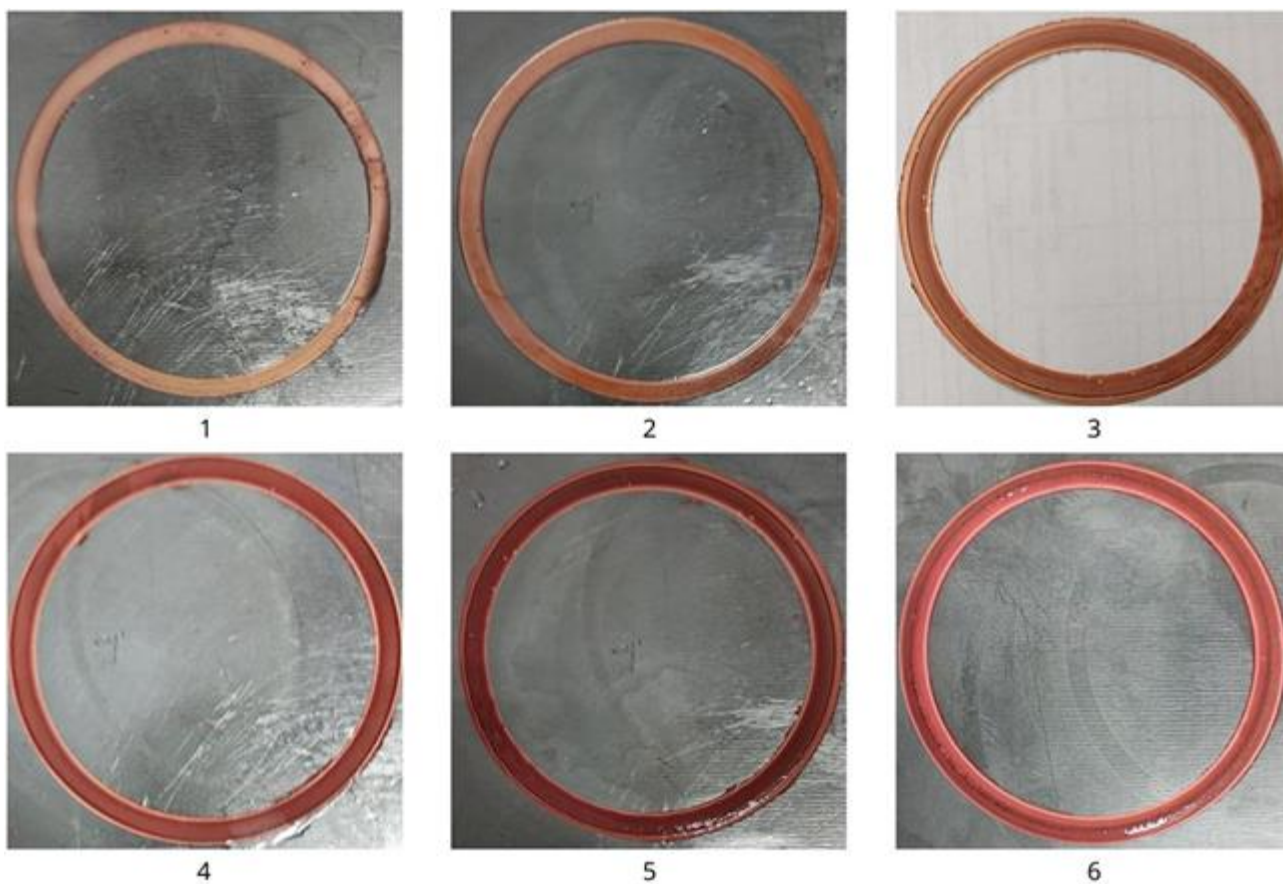


Рисунок 4.2 – Мідні кільця, виготовлені методом локального електроосадження з використанням анода, що рухається по колу: 1-6 – номери зразків в таблиці 4.3.

Під час локального електроосадження під анодом, що рухається по колу, формувались кільцеподібні осадки, які легко відокремлювались від підкладки з нержавіючої сталі. Профілометричні дослідження показали, що реальний профіль осажденного металу має відхилення від симетричного гауссового розподілу, зокрема — підвищення товщини на периферії (рис. 4.3). Це зумовлено виникненням розтягувальних внутрішніх напружень у процесі росту кристалів.

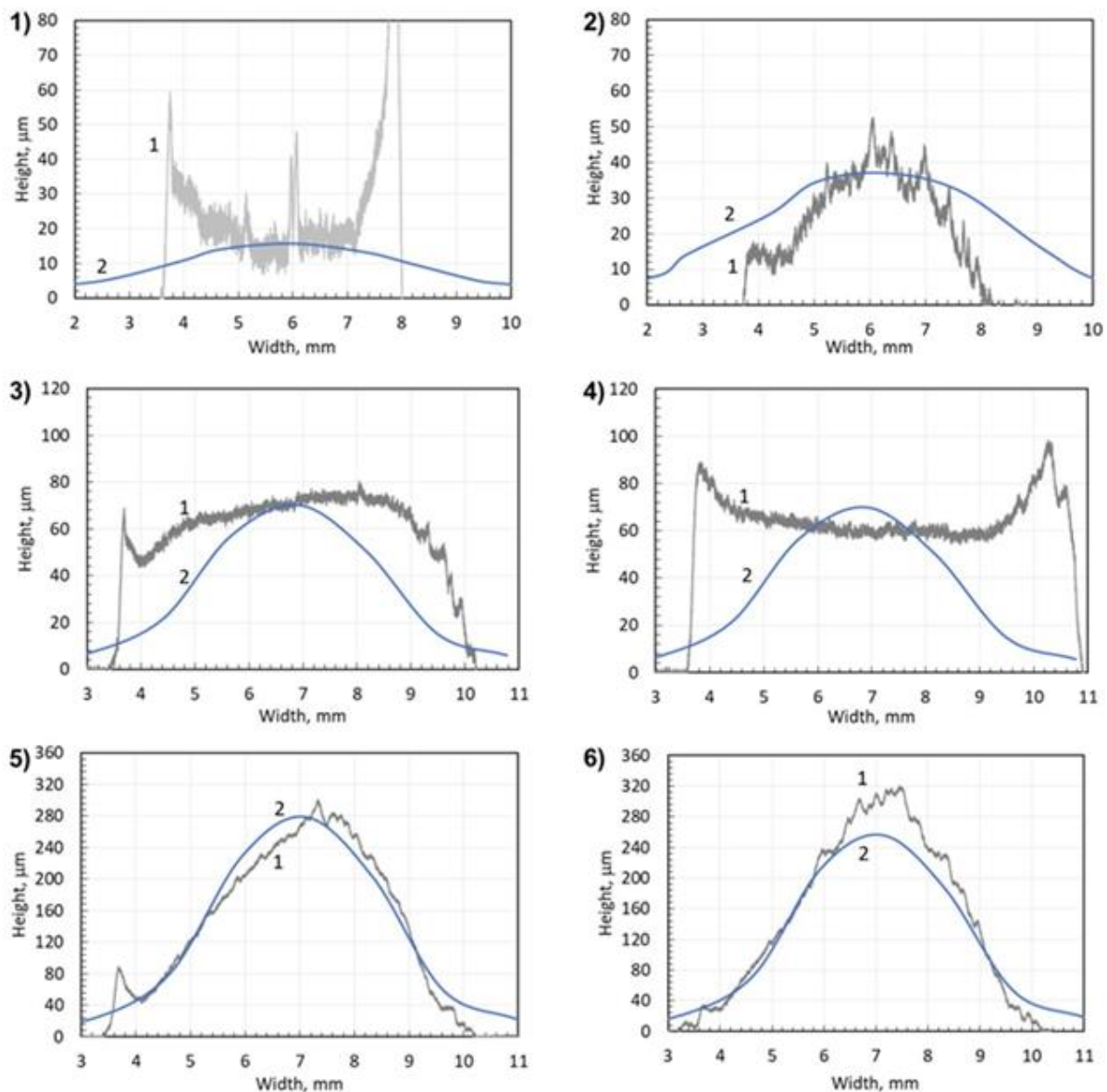


Рисунок 4.3 - Профіль міді: 1 - усереднені результати профілометрії; 2 - комп'ютерне моделювання наплавленої міді: 1-6 – номери зразків в таблиці 4.3.

Причиною утворення таких напружень є поглинання поверхнево-активних речовин електродним шаром та їх часткове вбудовування в кристалічну решітку, що призводить до формування вакансій і мікрodefektів.

Аналіз профілограм локально осадженої міді (зразки 1–6) та відповідних модельованих профілів дозволяє оцінити вплив складу електроліту, густини струму та товщини осаду на формування мікрогеометрії покриття в умовах електрохімічного адитивного виробництва. Модельні профілі отримано в рамках стаціонарного підходу, що враховує геометрію комірки, нахил поляризаційних кривих, провідність розчину, напругу та тривалість осадження.

Зразки 1 і 2 отримано в електроліті з низькою концентрацією сірчаної кислоти (10 г/л) та наявністю желатину як органічної добавки. Желатин виконує роль інгібітора, що знижує швидкість росту на виступах, однак його дія є локально нерівномірною, що проявляється у характері експериментальних профілограм.

Для зразка 1 (густина струму 11 мА/см<sup>2</sup>, розрахункова товщина 20 мкм) експериментальний профіль характеризується невеликою висотою та підвищеною шорсткістю. Спостерігаються локальні флуктуації висоти та асиметрія профілю, що свідчить про нестабільність масопереносу та нерівномірну адсорбцію органічної добавки. Модельований профіль для цього режиму є значно гладкішим і симетричним, відтворюючи лише середню форму осаду без мікронерівностей.

Для зразка 2 (20 мА/см<sup>2</sup>, 40 мкм) характерною є більша локалізація осадження та формування більш вираженого центрального піка. Зростання густини струму посилює концентрацію ліній струму в зоні дії інструменту, що приводить до збільшення висоти та крутизни профілю. Модельований профіль демонструє аналогічну тенденцію, однак залишається ідеалізованим і не відтворює дрібномасштабних нерівностей, притаманних експерименту. Загалом для електроліту з желатином характерна підвищена нерівномірність поверхні, що зумовлена складною взаємодією органічної добавки з катодною поверхнею та чутливістю до локальних змін гідродинаміки.

Зразки 3–6 отримано в електроліті з підвищеною концентрацією H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75 г/л) та використанням комплексної органічної добавки RUBIN T 200. Висока кислотність забезпечує збільшену провідність розчину та більш рівномірний

розподіл потенціалу, тоді як RUBIN T 200 сприяє формуванню гладких, блискучих поверхонь завдяки ефективному інгібуванню росту на виступах.

Для зразків 3 і 4 (густина струму 40–50 мА/см<sup>2</sup>, товщина 50 мкм) експериментальні профілі демонструють значно кращу симетрію та зменшену шорсткість порівняно зі зразками 1–2. Профілі мають ширшу основу та більш пологі схили, що свідчить про стабільніший масоперенос і рівномірнішу дію органічної добавки. Модельовані профілі добре узгоджуються з експериментальними за висотою та загальною формою, хоча їх ширина дещо менша, що пов'язано з відсутністю у моделі динамічних ефектів росту.

Зразки 5 і 6 (густина струму 50 мА/см<sup>2</sup>, товщина 200 мкм) характеризуються формуванням масивного осаду з широкою основою та тенденцією до утворення плато у верхній частині профілю. Модельовані профілі для цих режимів залишаються дзвоноподібними та гладкими, що вказує на обмеження стаціонарного підходу при великих товщинах осаду, коли реальна геометрія поверхні суттєво змінюється в процесі осадження.

#### 4.3. Порівняння експериментальних і модельних результатів

Профіль товщини осаду, змодельований у середовищі COMSOL Multiphysics, загалом узгоджується з результатами експерименту, однак відрізняється в ширині області осадження. Модель передбачає більш плавний перехід товщини під анодом, тоді як у реальному експерименті зона осадження є вузкою. Це пояснюється тим, що в моделі використано постійне значення поляризованості, тоді як у реальному процесі нахил поляризаційної кривої змінюється в залежності від потенціалу.

У всіх серіях експериментів модель коректно відтворює середню висоту та загальну форму профілю, що підтверджує адекватність використаного стаціонарного підходу для оцінки розподілу густини струму та швидкості росту. Основні відмінності між експериментальними та модельованими профілями зумовлені факторами, які модель не враховує, а саме: адсорбція та десорбція органічних добавок, еволюція поверхні під час росту осаду, зміна локальної

гідродинаміки при великих товщинах покриття. Вплив цих факторів особливо помітний у зразках, отриманих в електроліті з желатином, тоді як у системі з RUBIN T 200 узгодженість моделі з експериментом є значно кращою.

Дослідження поперечних перерізів зразків 1–6 дозволяє оцінити особливості формування мікрогеометрії поверхні та характер дефектності осаджених шарів міді залежно від складу електроліту, густини струму та товщини покриття. Отримані мікрознімки відображають довжини поверхневих дефектів, що формуються в процесі локального електроосадження, і дають можливість простежити еволюцію морфології поверхні в різних технологічних режимах (рис. 4.4).

Поперечний переріз зразка 1 характеризується наявністю коротких і середніх за довжиною поверхневих дефектів (20–35 мкм), що свідчить про підвищену шорсткість та нерівномірність росту осаду при густині струму 11 мА/см<sup>2</sup>. Нерівномірність розподілу довжин дефектів узгоджується з дією желатину як інгібітора, який пригнічує ріст на виступах, але проявляє локальну неоднорідність адсорбції. Структура поверхні є помірно розвиненою, без значних макродеформацій.

У зразку 2, отриманому при густині струму 20 мА/см<sup>2</sup>, спостерігається збільшення кількості та довжини дефектів (17–39 мкм). Порівняно зі зразком 1, поверхня демонструє більшу варіативність морфологічних елементів, що свідчить про посилення нестабільності масопереносу при підвищенні густини струму. Подовжені подряпини можуть бути пов'язані з формуванням мікрорельєфу, який виникає внаслідок локальних змін швидкості росту та неоднорідної дії органічної добавки.

Перехід до електроліту з підвищеною концентрацією сірчаної кислоти та використанням комплексної органічної добавки RUBIN T 200 суттєво змінює характер поверхні. У зразку 3 спостерігається широкий діапазон довжин дефектів — від 6–9 мкм до понад 60 мкм. Їх наявність свідчить про складну структуру поверхні, що формується в умовах інтенсифікованого масопереносу.

Довгі дефекти (55–66 мкм) можуть бути пов'язані з напрямленим ростом зерен або локальними зонами підвищеної швидкості осадження.

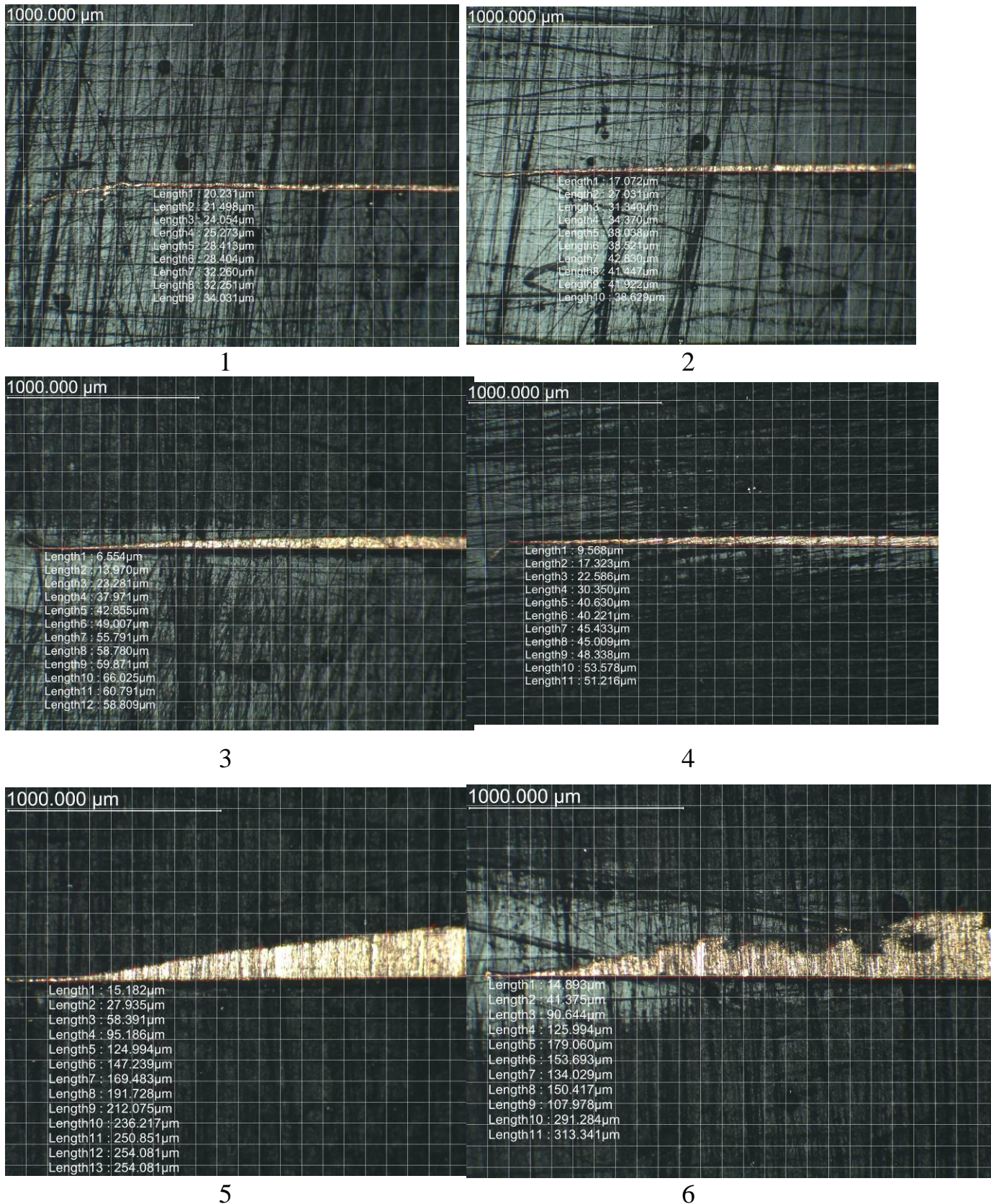


Рисунок 4.4 - Фотографії поперечного перерізу наплавлених мідних кілець: 1 - 6 – номери зразків в таблиці 4.3.

У зразку 4 розподіл довжин дефектів (9–53 мкм) стає більш однорідним, що вказує на стабілізацію процесу осадження при густині струму 50 мА/см. Ефективна дія RUBIN T 200 проявляється у зменшенні хаотичності поверхневих нерівностей та покращенні загальної морфології поверхні.

Зразки 5 і 6, що мають розрахункову товщину 200 мкм, демонструють суттєву зміну характеру поверхні порівняно з тоншими осадами. У зразку 5 довжини дефектів варіюють від 15 мкм до понад 250 мкм, що свідчить про формування макрорельєфу, зумовленого накопиченням внутрішніх напружень та еволюцією поверхні під час тривалого осадження, характерної для масивних шарів міді.

У зразку 6 спостерігається поверхня є найбільш розвиненою серед усіх досліджених зразків, що відповідає умовам високої густини струму та значної товщини осаду.

Порівняння поперечних перерізів зразків 1–6 дозволяє зробити такі висновки. У зразках, отриманих в електроліті з желатином, спостерігається підвищена шорсткість та нерівномірність поверхні, що зумовлено нестабільністю адсорбції органічної добавки та низькою кислотністю електроліту. Використання електроліту з високою кислотністю та добавкою RUBIN T 200 забезпечує формування більш однорідної та стабільної поверхні, що проявляється у зменшенні хаотичності дефектів. Збільшення товщини осаду до 200 мкм приводить до формування макрорельєфу, що пов'язано з еволюцією поверхні. Характер дефектності поверхні добре корелює з результатами аналізу профілограм, підтверджуючи вплив складу електроліту, густини струму та товщини осаду на морфологію локально осадженої міді.

Мікроскопічне дослідження поперечних перерізів наплавлених осадів підтвердило отримані профілометричні дані (рис. 4.4). Осади, сформовані при густині струму до 40 мА/см<sup>2</sup>, характеризувалися щільною структурою без макродефектів. При збільшенні густини струму до 50 мА/см<sup>2</sup> спостерігалось утворення пористих та тріщинуватих структур, що свідчить про зниження

когезійної міцності металу. Таким чином, оптимальний діапазон густини струму для локального електроосадження міді становить до 40 мА/см<sup>2</sup>[118].

#### Висновки до розділу 4

1. Підвищити точність друку можна, вибравши електроліт, який має вузький діапазон потенціалів осадження. Коли значення поляризації нижче цієї області, осадження не відбувається. Добавка RUBIN T-200 (2 мл/дм<sup>3</sup> А, 8 мл/дм<sup>3</sup> G, 2 мл/дм<sup>3</sup> E) ефективно запобігала осадженню при низьких потенціалах.

2. Аналіз за допомогою 3D-профілометра показав, що осадження металу за межами робочої зони капіляру не перевищує 5 %, як і при стаціонарному осадженні. Отже експериментально було підтверджено, що рух анода не погіршує локалізацію процесу осадження.

3. Відмінності в профілі осадження в моделі та експерименті зумовлені тим, що модель припускає лінійну залежність поляризації у всьому діапазоні потенціалів. Фактично, це справедливо лише для певного діапазону потенціалів.

## РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ЗД-ДРУКОВАНОЇ МІДІ

### 5.1. Порівняння морфології осаджених і 3D-друкованих мідних об'єктів

Після експериментальної перевірки локального електроосадження в стаціонарних та динамічних умовах, процес відпрацьовували на лабораторному 3D-принтері. В якості модельного об'єкта було обрано квадрат з розміром 2 на 2 см, шириною 4 мм і товщиною до 500 мкм (рис. 5.1)

Обраний об'єкт успішно осаджено методом електрохімічного 3D-друку. Методом 3D-профілометрії підтверджено достатню локалізацію осадження, а саме 95 % металу осаджено в межах проекції капіляру. Внаслідок різної швидкості руху анода на прямих та кутових ділянках об'єкту спостерігається дещо більша товщина осадженого металу на кутах 0,5-2 рази.

На рис. 5.1 наведено фотографії традиційно нанесених і 3D-друкованих мідних об'єктів.

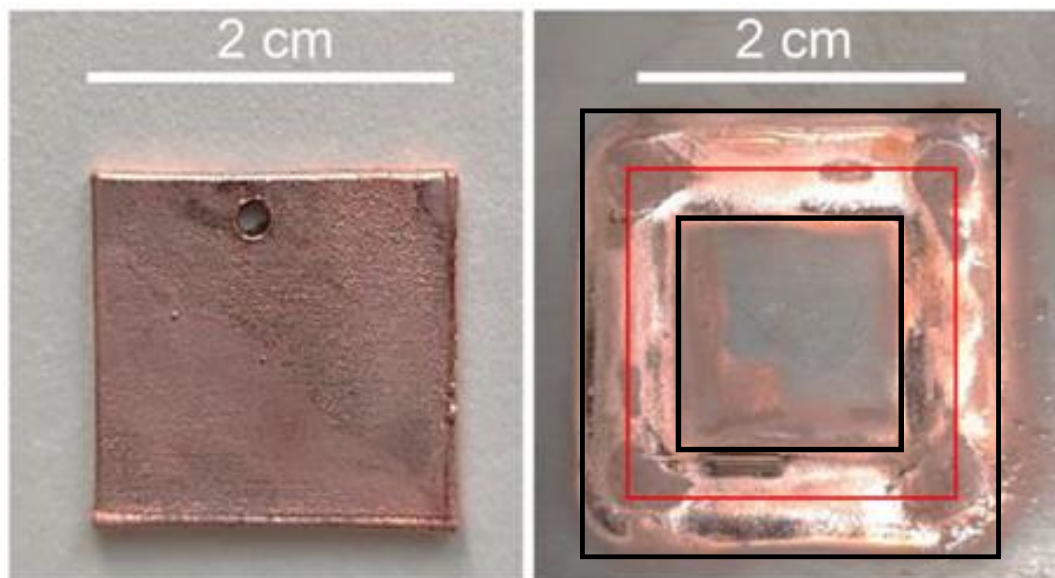


Рисунок 5.1 – Фотографії нанесених об'єктів: традиційне мідне покриття (30 мкм)(ліворуч) та 3D-друкована мідь (праворуч) (покриття отримані з одного розчину електроліту). Червоний квадрат на правому фото вказує траєкторію руху сопла принтера, чорний – очікувану форму зразка.

Червоний квадрат на зображенні праворуч ілюструє траєкторію руху сопла 3D-принтера. Обидва зразки характеризуються блискучою мідною поверхнею з наявністю незначних дендритних утворень. У зразках, отриманих традиційним гальванічним методом, дендрити формуються переважно на периферії, що пов'язано з нерівномірним розподілом густини струму в зоні осадження. Для 3D-друкованої міді спостерігається більш рівномірна поверхня та менша кількість крайових дефектів, що зумовлено локалізацією електрохімічного процесу в мікрооб'ємі електроліту. В наслідок більшої напруженості поля на гранях деталі при стаціонарному електролізі на мідному зразку спостерігається утворення дендритів які відсутні при використанні рухомого анода.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) дозволила визначити морфологію поверхні отриманих зразків. Для гальванічно осадженої міді спостерігається дрібнокристалічна структура з пірамідальними зернами (рис. 5.2), тоді як електрохімічно 3D-друкована мідь характеризується глобулярною морфологією з більшими зернами (рис. 5.3). Така різниця пояснюється динамічним характером електрохімічного процесу під час друку, коли мікрозона реакції постійно переміщується.

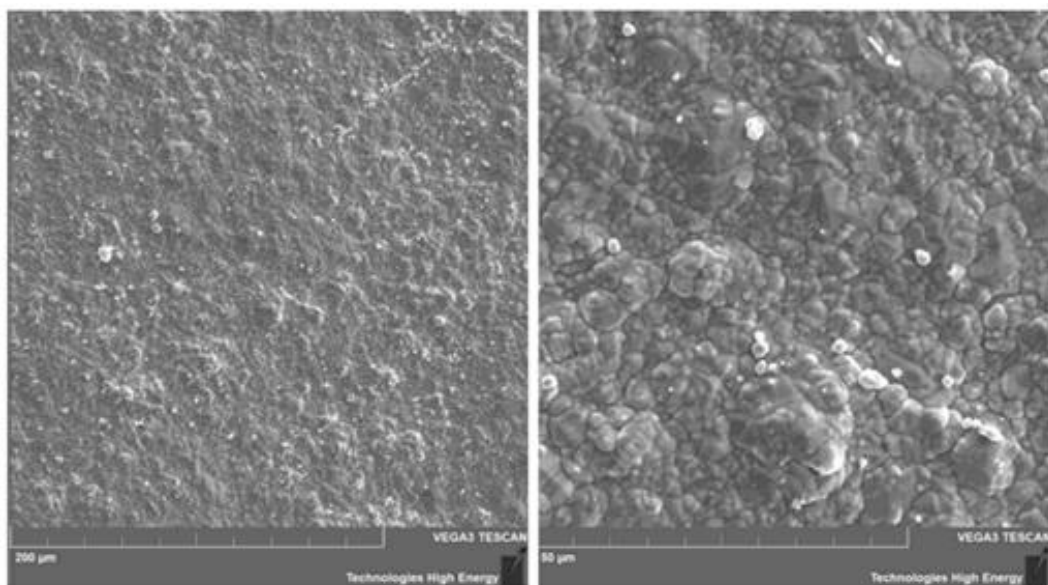


Рисунок 5.2 – Морфологія поверхні гальванічної міді.

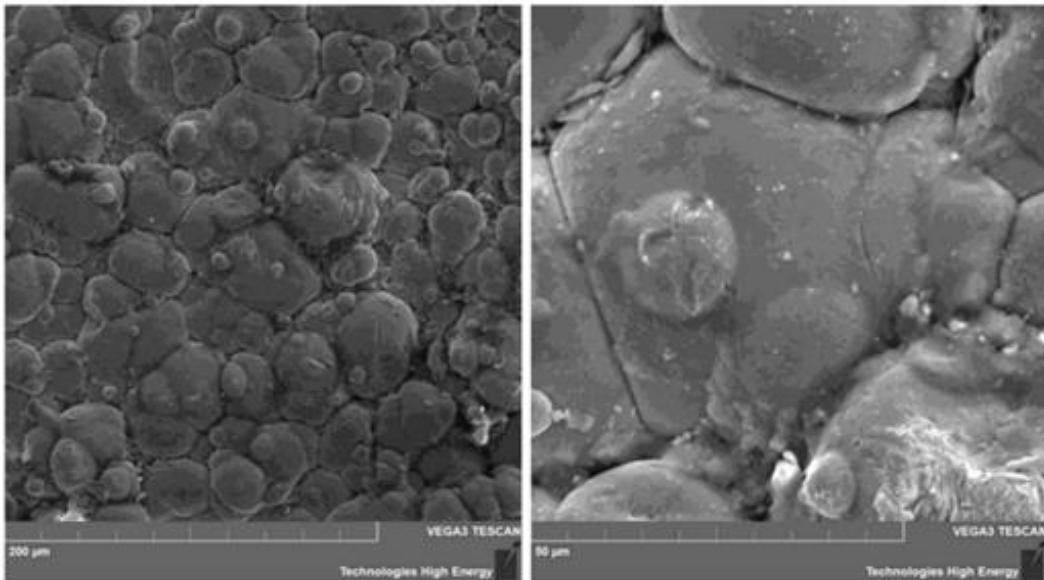


Рисунок 5.3 – Морфологія поверхні 3D-друкованої міді.

Дифрактограми зразків наведено на рис. 5.4. Обидві системи характеризуються наявністю основних піків ГЦК-фази міді (PDF-2 ID: 03-065-9743, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ). Для гальванічного осаду (рис. 6а) спостерігається підвищення інтенсивності рефлексу (111), що свідчить про формування текстури у цьому напрямку. Для 3D-друкованої міді (рис. 6б) зафіксовано переважну орієнтацію у напрямку (311), що відповідає зростанню внутрішніх напружень.

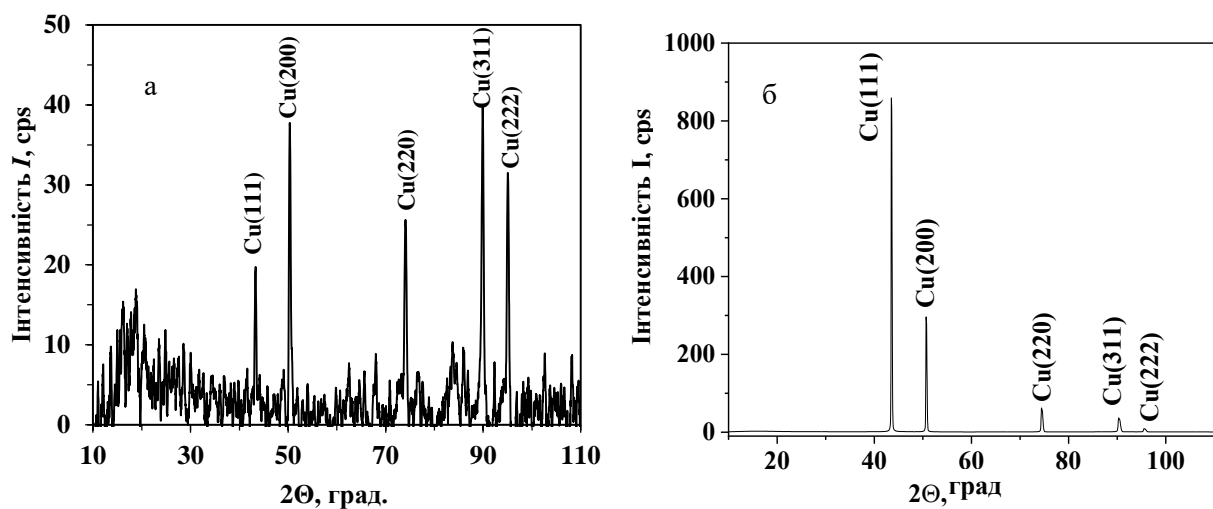


Рисунок 5.4 – Спектри XRD гальванічної (а) та електрохімічно 3D-друкованої (б) міді.

Розрахунок розміру областей когерентного розсіювання (CSR) показав, що в електрохімічно осадженому покритті він у 2 рази більший, ніж у 3D-друкованому, тоді як ступінь мікрдеформацій решітки для друкованого шару вищий. Параметр ґратки для 3D-друкованої міді ( $a = 3,6206 \text{ \AA}$ ) перевищує довідкове значення ( $a = 3,608 \text{ \AA}$ ), що підтверджує наявність розтягувальних напружень, спричинених нестационарністю процесу осадження.

## 5.2. Механічні та корозійні властивості надрукованих об'єктів

Механічні характеристики мідних зразків було досліджено методом індентування індентором Берковича. Усереднені діаграми проникнення наведено на рис. 5.5. Як видно, форма діаграм відображає відмінності між металургійною, гальванічною та 3D-друкованою міддю.

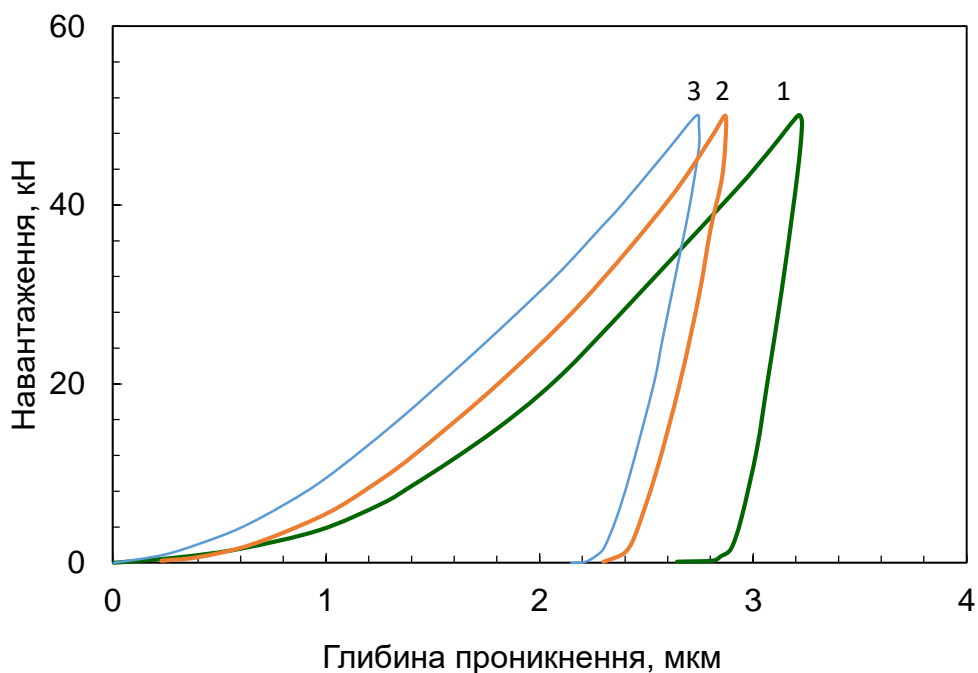


Рисунок 5.5 – Усереднені діаграми проникнення індентора Берковича:

1 – металургійна мідь; 2 – гальванічна мідь; 3 – 3D-друкована мідь.

На основі отриманих кривих визначено мікротвердість за Мейєром, модуль Юнга та коефіцієнт пластичності (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Механічні параметри досліджуваних зразків міді

Показник	Металургійна мідь	Гальванічна мідь	3D-друкована мідь
Мікротвердість за Мейєром НМ, ГПа	2,16	3,10	3,30
Модуль Юнга Е, ГПа	111,4	100,1	97,1
Коефіцієнт пластичності, К	0,92	0,88	0,87

Як видно з таблиці, електроосаджена і 3D-друкована мідь демонструють підвищену мікротвердість (на  $\approx 50\%$ ) у порівнянні з металургійною міддю, що пов'язано з утворенням дрібнокристалічної структури під дією органічних добавок типу RUBIN-T200. Водночас, незначне зменшення модуля Юнга та коефіцієнта пластичності свідчить про зростання частки дефектів і зниження когезійної міцності зв'язків у кристалічній решітці. Для електрохімічно 3D-друкованої міді ці ефекти більш виражені, що обумовлено нестационарним режимом струму під час руху анода.

Поляризаційні криві, отримані для трьох типів міді, наведено на рис. 5.6. В усіх випадках катодна гілка демонструє граничний струм відновлення кисню, що відповідає корозійному механізму з депольризацією киснем. На анодній гілці спостерігається утворення пасивного шару  $\text{CuCl}_2$ , що зменшує швидкість анодного розчинення.

Лінійні області поблизу стаціонарного потенціалу (ОСР) наведено на рис. 5.7. Значення ОСР для металургійної та 3D-друкованої міді становить приблизно  $-0,20 \text{ В/SSCE}$ , тоді як для гальванічної міді спостерігається зсув до  $-0,18 \text{ В}$ , що свідчить про більшу однорідність поверхневого шару оксидів. На основі отриманих нахилів кривих розраховано швидкість корозії (табл. 5.2).

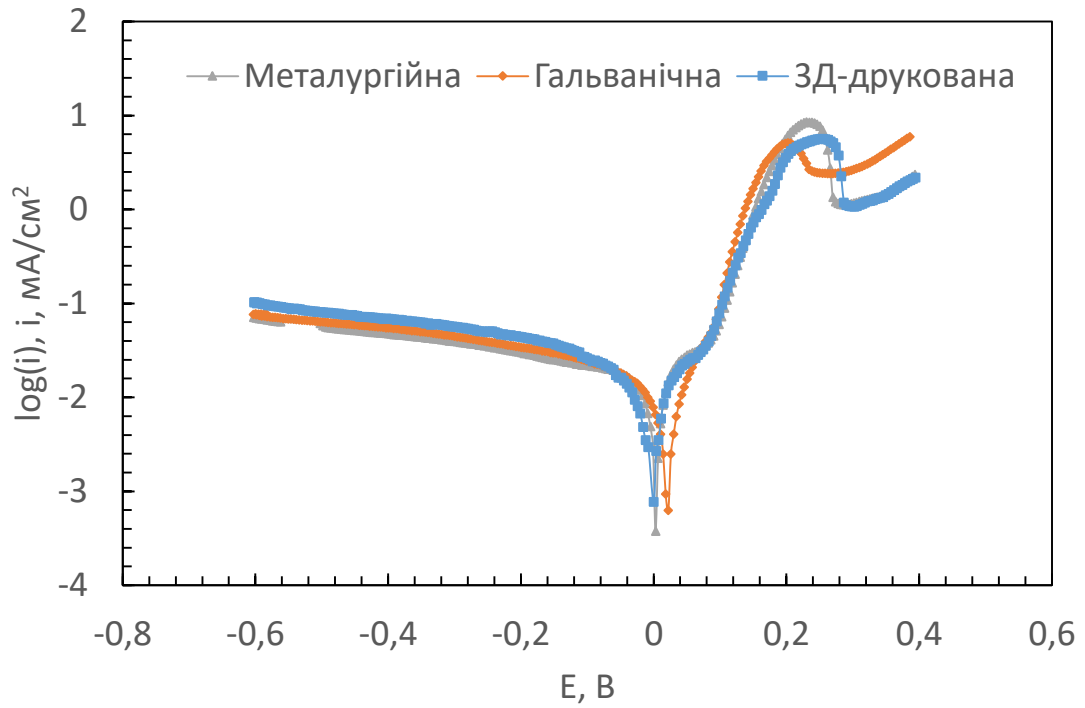


Рисунок 5.6 – Поляризаційні криві, які показують подібну електрохімічну поведінку міді в 3,5% розчині NaCl.

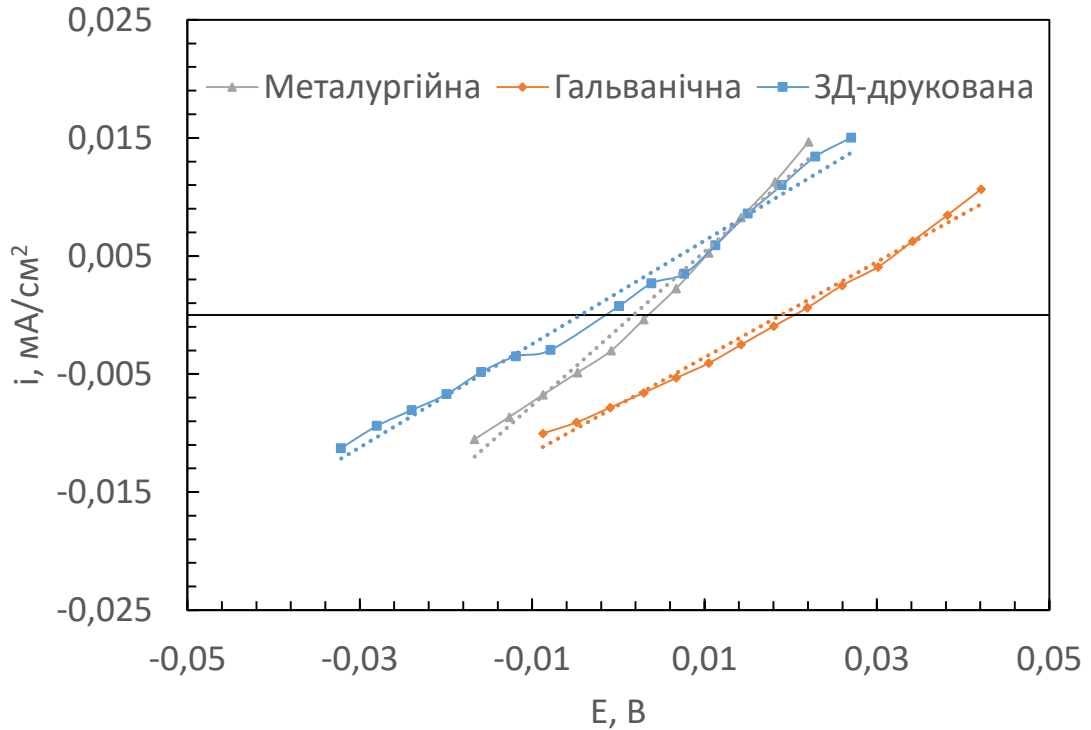


Рисунок 5.7 – Ділянки LPR залежності поляризації міді в 3,5% розчині NaCl.

Таблиця 5.2 – Корозійні характеристики міді в 3.5% водному розчині NaCl.

Походження міді	Нахил залежності струму від потенціалу $A/(cm^2 \cdot V)$	Поляризаційний опір, $V/(A/cm^2)$	Швидкість корозії, $mA/cm^2$
Металургійна	0,000651	1536,1	11,1
Гальванічна	0,000405	2469,1	6,9
3D-друкована	0,000437	2288,3	7,4

Електрохімічно осаджена мідь демонструє найвищу корозійну стійкість, тоді як 3D-друкована займає проміжне положення між металургійною та гальванічною міддю. Це узгоджується з результатами морфологічного аналізу: в умовах динамічного осадження формується більш пориста структура, яка дещо підвищує проникність електроліту.

Порівняльний аналіз результатів SEM, XRD, механічних і електрохімічних досліджень показав, що електрохімічно 3D-друкована мідь за структурою та властивостями наближається до гальванічної, демонструючи підвищену мікротвердість (~40% вище за металургійну) та корозійну стійкість (~35% вище). Отримані результати підтверджують перспективність електрохімічного 3D-друку як технології низькотемпературного формування металевих компонентів з контрольованими властивостями, придатної для застосування в мікроелектроніці, сенсорних системах та адитивному виробництві високоточної мікромеханіки [119].

### Висновки до розділу 5

1. Металургійну мідь, надруковану за допомогою 3D-принтера, порівнювали з традиційно осадженою міддю. Рентгенівський дифракційний аналіз показує основні характерні піки кристалічних решіток міді. Параметр ґратки для 3D-друкованої міді ( $a = 3,6206 \text{ \AA}$ ) перевищує довідкове значення ( $a = 3,608 \text{ \AA}$ ), що підтверджує наявність розтягувальних напружень, спричинених нестационарністю процесу осадження. Морфологічні дослідження за допомогою

скануючої електронної мікроскопії (SEM) показують на порядок більші кристаліти міді, надрукованої за допомогою 3D-друку, порівняно з гальванічним методом завдяки імпульсному режиму 3D-друку.

2. Були виміряні механічні властивості електроосадженої міді. Мікротвердість за Мейєром 3,1–3,3 ГПа, модуль Юнга 100,1–97,1 ГПа та коефіцієнти пластичності 0,88–0,87 електрохімічно нанесеної та надрукованої 3D-друком міді дуже близькі.

3. Корозійну стійкість друкованої міді оцінювали в 3.5% водному розчині NaCl. Метод LPR показав швидкість корозії друкованої міді 7,4 мА/см<sup>2</sup>, що нижче за швидкість корозії металургійної міді 11,1 мА/см<sup>2</sup>, але трохи вище за швидкість корозії гальванічного методу 6,9 мА/см<sup>2</sup>.

4. Таким чином, якість міді, досягнута за допомогою 3D-друку, порівнянна з якістю традиційного електроосадження, що свідчить про те, що електрохімічний друк є перспективною технологією виробництва мідних деталей.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішена науково-практична проблема - визначено умови, що впливають на точність електрохімічного 3D-друку з міді та підтверджено, що мідь, отримана цим методом, має задовільні фізико-хімічні властивості.

1. Комплексне моделювання процесу у середовищі COMSOL Multiphysics дозволило визначити, що для забезпечення високої точності формування металевого осаду оптимальна відстань між краєм капіляра та поверхнею має становити не більше ніж 0,5 мм. Електроліт повинен мати поляризованість не нижче  $2000 \text{ mA}/(\text{V}\times\text{cm}^2)$ , електропровідність не вище  $0,02 \text{ См/см}$ . Згідно результатів комп'ютерного моделювання виконання цих умов забезпечує локалізацію процесу осадження в межах діаметра капіляра, при цьому кількість металу, що осаджується поза робочою зоною, не перевищує 15 %.

2. У результаті дослідження електрохімічних характеристик сульфатних електролітів міднення було визначено оптимальний склад електроліту, який забезпечує найвищу точність локального осадження:  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4$ ,  $60 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$  і добавка RUBIN T-200 у співвідношенні  $2 \text{ мл/дм}^3 \text{ A}$ ,  $8 \text{ мл/дм}^3 \text{ G}$  та  $2 \text{ мл/дм}^3 \text{ E}$ . Дослідження показали, що поверхнево активні речовини істотно змінюють нахил катодної кривої, тоді як концентрації іонів міді, кислоти чи хлориду калію мають незначний вплив.

3. Експериментальна верифікація процесу локального електроосадження підтвердила його високу точність. При електроформуванні об'єкта статичним та рухомим капіляром діаметром 4 мм і заввишки 100 мкм за межами капіляра осаджувалося не більше ніж 5 % металу, що свідчить про 95-відсоткову локалізацію осадження.

4. Порівняльний аналіз показав, що мідь, отримана методом електрохімічного 3D-друку, має механічні властивості, близькі до гальванічно осадженої. Мікротвердість становить  $3,1\text{--}3,3 \text{ ГПа}$ , модуль Юнга — близько  $97\text{--}100 \text{ ГПа}$ , а коефіцієнт пластичності —  $0,87\text{--}0,88$ . При цьому твердість 3D-друкованої міді приблизно на 50 % вища, ніж у металургійної. Швидкість корозії

3D-друкованої міді становить  $7,4 \text{ mA/cm}^2$  у розчині 3,5 % NaCl, що на 35 % менше, ніж у металургійної міді. Рентгеноструктурний аналіз (XRD) засвідчив переважну кристалографічну орієнтацію (311) для 3D-друкованої міді, тоді як у гальванічної міді — (111). За даними SEM, кристаліти 3D-друкованої міді є більшими, що пояснюється нестационарним режимом електроосадження.

5. Отримані результати підтверджують, що технологія локального електрохімічного осадження є перспективним напрямом адитивного виробництва металевих деталей. Вона забезпечує високу точність формування, мінімальні енергетичні витрати та можливість роботи за кімнатної температури. Якість 3D-друкованої міді є порівнянною з гальванічною, що свідчить про перспективність технології для промислового застосування.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ISO/TC 261 - Additive manufacturing. ISO. URL: <https://www.iso.org/committee/629086.html> (дата звернення: 21.12.2025).
2. Nuestra historia | 3D Systems. 3D Systems. URL: <https://es.3dsystems.com/our-story> (дата звернення: 21.12.2025).
3. WIPO - World Intellectual Property Organization. WIPO - World Intellectual Property Organization. URL: <https://www.wipo.int/portal/en/index.html> (дата звернення: 21.12.2025).
4. J. Delgado, J. Ciurana, and C. A. Rodríguez, "Вплив параметрів процесу на якість деталей і механічні властивості для DMLS і SLM з матеріалами на основі заліза", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 60, no. 5-8, стор. 601-610, 2012.
5. M. M. Espinosa, *Introducción a Los Procesos de Fabricación*, UNED, Madrid, Spain, 2000.
6. K. V. Wong and A. Hernandez, "A Review of additive manufacturing," *ISRN Mechanical Engineering*, vol. 2012, Article ID208760, 10 pages, 2012.
7. J. Nylund, *Utskrift av Tredimensionell Arkitekturmodell [Bachelor's Thesis]*, Construction Engineering, Vaasa, 2015.
8. L. Canedo-Argüelles and M. Domínguez, "Estado actual del prototipado rápido y futuro de éste," *Actas del XI Congreso Internacional de Ingeniería Gráfica*, vol. 3, pp. 1242–1255, 1999.
9. Saberi, S.; Mohd Yusu, R.; Zulkifli, N.; Megat Ahma, M. Effective factors on advanced manufacturing technology implementation performance: A review. *J. Appl. Sci.* 2010, 10, 1229–1242.
10. ISO; ASTM. *Additive Manufacturing—Design—Requirements, guidelines and recommendations*. In ISO/ASTM 52910:2018(E); ISO: Geneva, Switzerland; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2018.

11. Wohlers, T.; Campbell, I.; Diegel, O.; Huff, R.; Kowen, J. 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry: Annual Worldwide Progress Report; Lund University: Lund, Sweden, 2017.
12. Huang, R.; Riddle, M.; Graziano, D.; Warren, J.; Das, S.; Nimbalkar, S.; Cresko, J.; Masanet, E. Energy and emissions saving potential of additive manufacturing: The case of lightweight aircraft components. *J. Clean. Prod.* 2016, 135, 1559–1570.
13. Galante, R.; Figueiredo-Pina, C.G.; Serro, A.P. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dent. Mater.* 2019, 35, 825–846
14. Buchanan, C.; Gardner, L. Metal 3D printing in construction: A review of methods, research, applications, opportunities and challenges. *Eng. Struct.* 2019, 180, 332–348.
15. Najmon, J.C.; Raeisi, S.; Tovar, A. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry. In *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 7–31.
16. Ahn, D.-G. Direct metal additive manufacturing processes and their sustainable applications for green technology: A review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* 2016, 3, 381–395.
17. Pan, Z.; Ding, D.; Wu, B.; Cuiuri, D.; Li, H.; Norrish, J. Arc welding processes for additive manufacturing: A review. In *Transactions on Intelligent Welding Manufacturing*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018; pp. 3–24.
18. Ziaee, M.; Crane, N.B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. *Addit. Manuf.* 2019, 28, 781–801.
19. Wu, Q.; Mukherjee, T.; Liu, C.; Lu, J.; DebRoy, T. Residual stresses and distortion in the patterned printing of titanium and nickel alloys. *Addit. Manuf.* 2019, 29, 100808.
20. Yakout, M.; Elbestawi, M.; Veldhuis, S.C. A review of metal additive manufacturing technologies. *Solid State Phenom.* 2018, 1–14.
21. DebRoy, T.; Wei, H.; Zuback, J.; Mukherjee, T.; Elmer, J.; Milewski, J.; Beese, A.M.; Wilson-Heid, A.; De, A.; Zhang, W. Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties. *Prog. Mater. Sci.* 2018, 92, 112–224.

22. A. Guerrero de Mier and M. D. Espinosa Escudero, "Progressin RepRap: open source 3D printing-avances en RepRap: impresion 3d de código abierto," *Dyna Ingenieria e Industria*, vol. 89, no. 1, pp. 34–38, 2014.
23. M. Jimenez, J. Porras, I. A. Domínguez, L. Romero, and M.M. Espinosa, "La fabricacion aditiva. La evidencia de una necesidad," *Interempresas Industria Metalmeccanica*, vol. 235, no.1047, pp. 74–82, 2013.
24. Y. Yan, S. Li, R. Zhang et al., "Rapid prototyping and manufacturing technology: principle, representative technics, applications, and development trends," *Tsinghua Science and Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 1–12, 2009.
25. J. A. Oriozabala Brit, M. D. Espinosa Escudero, and M.Dominguez Somonte, "Additive manufacturing opportunities to optimize product design: oportunidades de la fabricación aditiva para optimizar el diseno de productos," *Dyna Ingenieria e Industria*, vol. 91, no. 3, pp. 263–271, 2016.,
26. K. V. Wong and A. Hernandez, "A Review of additive manufacturing," *ISRN Mechanical Engineering*, vol. 2012, Article ID208760, 10 pages, 2012.;
27. M. Jimenez, J. Porras, I. A. Domínguez, L. Romero, and M.M. Espinosa, "La fabricacion aditiva. La evidencia de una necesidad," *Interempresas Industria Metalmeccanica*, vol. 235, no.1047, pp. 74–82, 2013.;; 2018,<https://www.materialise.com/es/manufacturing/materiales> .
28. A. Guerrero de Mier and M. D. Espinosa Escudero, "Progressin RepRap: open source 3D printing-avances en RepRap: impresion 3d de código abierto," *Dyna Ingenieria e Industria*, vol. 89, no. 1, pp. 34–38, 2014.
29. W. E. Frazier, "Metal additive manufacturing: a review," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no. 6, pp.1917–1928, 2014
30. P. F. Jacobs, "Rapid Prototyping Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography," *Society of Manufacturing Engineers*, 1992.
31. ISO/TC 261 - Additive manufacturing. *ISO*. URL: <https://www.iso.org/committee/629086.html> (дата звернення: 21.12.2025).
32. U.S. Department of Energy, *Materials Development and Evaluation of Selective Laser Sintering Manufacturing Applications*, 1997.

33. J. Delgado, J. Ciurana, and C. A. Rodríguez, "Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 60, no. 5-8, pp. 601–610, 2012.
34. J. Russell and R. Cohn, *Fused Deposition Modeling, Book on Demand*, 2012.
35. R. Noorani, *3D Printing: Technology, Applications, and Selection*, CRC Press, 2017.
36. Sundaram M, Kamaraj A, Kumar V (2015) Mask-less electrochemical additive manufacturing: a feasibility study. *J Manuf Sci Eng Trans ASME*. <https://doi.org/10.1115/1.4029022>
37. CHEN, X., BRANDON, N., CHILDS, P., WU, B., LIU, X. (2018). In: *Design and fabrication of a low cost desktop electrochemical 3D printer*, pp.395-400, doi: 10.25341/D4C01K.,
38. J. D. Madden and I. W. Hunter, "Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition," *J. Microelectromech. Syst.*, 5, 24 (1996)
39. S. D. Leith and D. T. Schwartz, "High-rate through-mold electrodeposition of thick (>200  $\mu\text{m}$ ) NiFe MEMS components with uniform composition," *J. Microelectromech. Syst.*, 8, 384 (1999)
40. S. D. Leith and D. T. Schwartz, "In-situ fabrication of sacrificial layers in electrodeposition NiFe microstructures," *J. Micromech. Microeng.*, 9, 97 (1999).
41. D. Mandler and A. Bard, "Hole injection and etching studies of GaAs using the scanning electrochemical microscope," *Langmuir*, 6, 1489 (1990).
42. Y. Wu, F. Fan, and A. Bard, "High-resolution deposition of polyaniline on Pt with the scanning electrochemical microscope," *J. Electrochem. Soc.*, 136, 885 (1989).
43. R. McCarley, S. Hendricks, and A. Bard, "Controlled nanofabrication of highly oriented pyrolytic-graphite with the scanning tunneling microscope," *J. Phys. Chem.*, 96, 10089 (1992).
44. J. Macpherson, S. Marcar, and P. Unwin, "Microjet electrode—A hydrodynamic ultramicroelectrode with high mass-transfer rates," *Anal. Chem.*, 66, 2175 (1994).

45. R. Von Gutfeld, M. Gelchinski, L. Romankiw, and D. Vigliotti, "Laser-enhanced jet-plating—A method of high-speed maskless patterning," *Appl. Phys. Lett.*, 43, 876 (1983).
46. B.Z. Balázs, N. Geier, M. Takacs, J.P. Davim, A review on micro-milling: recent advances and future trends, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 112 (2021) 655–684, <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06445-w>.
47. S. Reyntjens, R. Puers, A review of focused ion beam applications in microsystem technology, *J. Micromech. Microeng.* 11 (2001) 287–300, <https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/4/301>.
48. V. Prakash, P. Kumar, P.K. Singh, M. Hussain, A.K. Das, S. Chattopadhyaya, Micro-electrical discharge machining of difficult-to-machine materials: a review, *Proc. Inst. Mech. Eng. B. J. Eng. Manuf.* 233 (2019) 339–370, <https://doi.org/10.1177/0954405417718591>.
49. N.S. Mbugua, M. Kang, Y. Zhang, N.J. Ndiithi, G.V. Bertrand, L. Yao, Electrochemical deposition of Ni, NiCo alloy and NiCo-ceramic composite coatings—A critical review, *Materials* 13 (2020), 3475, <https://doi.org/10.3390/ma13163475>.
50. P. Wang, W.J. Sin, M.L.S. Nai, J. Wei, Effects of processing parameters on surface roughness of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting, *Materials* 10 (2017), 1121, <https://doi.org/10.3390/ma10101121>.
51. M. Sundaram, A.B. Kamaraj, V.S. Kumar, Mask-less electrochemical additive manufacturing: a feasibility study, *J. Manuf. Sci. Eng.-Trans. ASME* 137 (2015), 021006, <https://doi.org/10.1115/1.4029022>.
52. A.B. Kamaraj, M. Sundaram, A mathematical model of the deposition rate and layer height during electrochemical additive manufacturing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 102 (2019) 2367–2374, <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03292-2>.
53. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (Paunovic/Fundamentals of Electrochemical Deposition, second ed., II Water and Ionic Solutions, 2006, pp. 7–23, <https://doi.org/10.1002/0470009403.cH2>).

54. T.M. Braun, D.T. Schwartz, The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing, *Electrochem Soc Interface* 25 (2016) 69–73, <https://doi.org/10.1149/2.F07161if>.
55. V. Kadekar, W.Y. Fang, F. Liou, Deposition technologies for micromanufacturing: a review, *J. Manuf. Sci. Eng.* 126 (2004) 787–795, <https://doi.org/10.1115/1.1811118>.
56. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001.
57. C. Marques, Y.M. Desta, J. Rogers, M.C. Murphy, K. Kelly, Fabrication of high-aspect-ratio microstructures on planar and nonplanar surfaces using a modified LIGA process, *J. Microelectromech. Syst.* 6 (1997) 329–336, <https://doi.org/10.1109/84.650130>.
58. Park J, Kim KI, Kim K, Kim DC, Cho D, Lee JH, Jeon S (2015) Rapid, High-Resolution 3D Interference Printing of Multilevel Ultralong Nanochannel Arrays for High-Throughput Nanofluidic Transport. *Adv Mater* 27(48):8000–8006
59. McKelvey K, O'Connell MA, Unwin PR (2013) Meniscus confined fabrication of multidimensional conducting polymer nanostructures with scanning electrochemical cell microscopy (SECCM). *Chem Commun (Camb)* 49(29):2986–2988
60. Schon P, Geerlings J, Tas N, Sarajlic E (2013) AFM cantilever with in situ renewable mercury microelectrode. *Anal Chem* 85(19):8937–8942
61. Hu J (2011) *Interfacial Physics In Meniscus-Confined Electrodeposition And Its Applications For Fabricating Electronic Structures*. University of Illinois at Urbana-Champaign
62. Seol SK, Kim D, Lee S, Kim JH, Chang WS, Kim JT (2015) Electrodeposition-based 3D Printing of Metallic Microarchitectures with Controlled Internal Structures. *Small* 11(32):3896–3902
63. Seol SK, Kim JT, Je JH, Hwu Y, Margaritondo G (2007) Fabrication of Freestanding Metallic Micro Hollow Tubes by Template-Free Localized Electrochemical Deposition. *Electrochem Solid-State Lett* 10(5):C44–C46

64. Choo JH, Yeo SH, Tan FF (2004) Flexible tooling for localized electrochemical deposition with wire-electrodischarge grinding. *Microsyst Technol* 10(2):127–136
65. Mojun C, Z X, Jung HK, Seung KS, Ji TK (2018) Meniscus-on-Demand Parallel 3D Nanoprinting. *ACS Nano* 12(5):6
66. Lin YP, Z Y, Yu MF (2018) Parallel Process 3D Metal Microprinting. *Adv Mater Technol* 1800393, 7.
67. Yi Z, Guo J, Chen Y, Zhang H, Zhang S, Xu G, Yu M, Cui P (2016) Vertical, capacitive microelectromechanical switches produced via direct writing of copper wires. *Microsyst Nanoeng* 2:16010. <https://doi.org/10.1038/micronano.2016.10>.
68. Morsali S, Daryadel S, Zhou Z, Behroozfar A, Qian D, Minary-Jolandan M (2017) Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity. *J Appl Phys* 121(2). <https://doi.org/10.1063/1.4973622>.
69. Hu J (2011) *Interfacial Physics In Meniscus-Confined Electrodeposition And Its Applications For Fabricating Electronic Structures*. University of Illinois at Urbana-Champaign
70. McKelvey K, O'Connell MA, Unwin PR (2013) Meniscus confined fabrication of multidimensional conducting polymer nanostructures with scanning electrochemical cell microscopy (SECCM). *Chem Commun (Camb)* 49(29):2986–2988
71. Mojun C, Z X, Jung HK, Seung KS, Ji TK (2018) Meniscus-on-Demand Parallel 3D Nanoprinting. *ACS Nano* 12(5):6
72. Daryadel S, Behroozfar A, Morsali SR, Moreno S, Baniasadi M, Bykova J, Bernal RA, Minary-Jolandan M (2018) Localized pulsed electrodeposition process for three-dimensional printing of nanotwinned metallic nanostructures. *Nano Lett* 18(1):208–214
73. Dermutz H, Gruter RR, Truong AM, Demko LV, ZT J (2014) Local polymer replacement for neuron patterning and in situ neurite guidance. *Langmuir* 30(23):7037–7046
74. Mathias JA, H D, Jose FSC, Hana H, László D, Tomaso Z, János V (2015) Local Chemical Stimulation Of Neurons Using Fluidfm Technology Combined With

- Microelectrode Arrays. 19th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sci:653–655
75. Hirt L, Ihle S, Pan Z (2016) Dorwling-Carter, L, Reiser, A, Wheeler, J. M, Spolenak, R, Voros, J, Zambelli, T., Template-Free 3D Microprinting of Metals Using a Force-Controlled Nanopipette for Layer-by-Layer Electrodeposition. *Adv Mater* 28(12):2311–2315
  76. Francisco VDSJ, Liu Y, Wang S, Dorig P, Tonya LK, Frommer J, Liu G (2018) Three-dimensional nanoprinting via direct delivery. *J Phys Chem B* [acs.jpcc.7b06978](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06978)
  77. Ercolano G, Zambelli T, van N C, M D, V J, M T, Koelmans WW (2019) Multiscale Additive Manufacturing of Metal Microstructures. *Adv Eng Mater.* <https://doi.org/10.1002/adem.201900961>
  78. Ercolano G, van N C, Merle T, Voros J, Momotenko D, Koelmans WW, Zambelli T (2019) Additive Manufacturing of Sub-Micron to Sub-mm Metal Structures with Hollow AFM Cantilevers. *Micromachines* 11(1):6
  79. Shim DS (2012) Development of the printing method for electrically conductive material using AFM probe integrated with microelectrode. UNIST
  80. Nelson JB, Wisecarver Z, Schwartz DT (2007) Electrochemical printing: mass transfer effects. *J Micromech Microeng* 17(6):1192–1199
  81. Whitaker JD, Nelson JB, Schwartz DT (2005) Electrochemical printing: software reconfigurable electrochemical microfabrication. *J Micromech Microeng* 15(8):1498–1503
  82. Mojun C, Z X, Jung HK, Seung KS, Ji TK (2018) Meniscus-on-Demand Parallel 3D Nanoprinting. *ACS Nano* 12(5):6
  83. EL Giar, E., Said, R., Bridges, G., Thomson, D. (2000). Localized electrochemical deposition of copper microstructures. In: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 2, pp. 586-591.,
  84. Jasson, A., THORELL, G., Johansson, S. (2000). High resolution 3D microstructures made by localized electrodeposition of nickel. In: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 5, pp. 1810-1816.

85. Madden J, Hunter I (1996) Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition. *J Microelectromech Syst* 5(1):24–32. <https://doi.org/10.1109/84.485212>.
86. El-Giar E, Said R, Bridges G, Thomson D (2000) Localized electrochemical deposition of copper microstructures. *J Electrochem Soc* 147(2):586–591. <https://doi.org/10.1149/1.1393237>.
87. Lin C, Lee C, Yang J, Huang Y (2005) Improved copper microcolumn fabricated by localized electrochemical deposition. *Electrochem Solid State Lett* 8(9):C125–C129. <https://doi.org/10.1149/1.1999911>.
88. Lin J, Chang T, Yang J, Chen Y, Chuang C (2010) Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns by pulse plating. *Electrochim Acta* 55(6):1888–1894. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.002>.
89. Jansson A, Thornell G, Johansson S (2000) High resolution 3D microstructures made by localized electrodeposition of nickel. *J Electrochem Soc* 147(5):1810–1817. <https://doi.org/10.1149/1.1393439>.
90. Schindler W, Hofmann D, Kirschner J (2001) Localized electrodeposition using a scanning tunneling microscope tip as a nanoelectrode. *J Electrochem Soc* 148(2):C124–C130. <https://doi.org/10.1149/1.1343107>.
91. Lin J, Chang T, Yang J, Jeng J, Lee D, Jiang S (2009) Fabrication of a micrometer Ni-Cu alloy column coupled with a Cu micro-column for thermal measurement. *J Micromech Microeng*. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/1/015030>.
92. Pellicer E, Pane S, Panagiotopoulou V, Fusco S, Sivaraman K, Surinach S, Baro M, Nelson B, Sort J (2012) Localized electrochemical deposition of porous Cu-Ni microcolumns: insights into the growth mechanisms and the mechanical performance. *Int J Electrochem Sci* 7(5):4014–4029
93. Braun T, Schwartz D (2015) Localized electrodeposition and patterning using bipolar electrochemistry. *J Electrochem Soc* 162(4):D180–D185. <https://doi.org/10.1149/2.1031504jes>.

94. Choo RTC, Toguri JM, El-Sherik AM, Erb U (1995) Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating. *J Appl Electrochem* 25(4):384–403. <https://doi.org/10.1007/bf00249659>.
95. Popov K, Keča D, Vidojković S, Lazarević B, Milojković V (1976) Mathematical model and digital simulation of pulsating overpotential copper electrodeposition. *J Appl Electrochem* 6(4):365–370.
96. Scharf I, Sieber M, Lampke T (2014) Calculation approach for current-potential behaviour during pulse electrodeposition based on double-layer characteristics. *Trans Inst Met Finish* 92(6):325–335. <https://doi.org/10.1179/0020296714z.000000000205>.
97. Lantelme F, Seghioer A, Derja A (1998) Model of nickel electrodeposition from acidic medium. *J Appl Electrochem* 28(9):907–913. <https://doi.org/10.1023/a:1003404118601>.
98. Wang F, Wang F, He H (2016) Parametric electrochemical deposition of controllable morphology of copper micro-columns. *J Electrochem Soc* 163(10):E322–E327. <https://doi.org/10.1149/2.1191610jes>.
99. Brant AM, Sundaram MM, Kamaraj AB (2015) Finite element simulation of localized electrochemical deposition for maskless electrochemical additive manufacturing. *J Manuf Sci Eng* 137(1):011018–011018. <https://doi.org/10.1115/1.4028198>.
100. Kamaraj A, Lewis S, Sundaram M (2016) Numerical study of localized electrochemical deposition for micro electrochemical additive manufacturing. *Proced CIRP* 42:788–792.
101. El Giar, E., Said, R., Bridges, G., Thomson, D. (2000). Localized electrochemical deposition of copper microstructures. In: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 2, pp. 586-591.
102. Said, R. (2004). Localized electro-deposition (LED): the march toward process development. In: *Nanotechnology*, Vol. 15, No.10, doi: 10.1088/0957-4484/15/10/025.

103. Kamaraj, A. B., Sundaram, M., (2018). A study on the effect of inter-electrode gap and pulse voltage on current density in electrochemical additive manufacturing. In: *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.48, No. 4, pp. 463-469.
104. Müller, A., Müller, F., Hietschold, M. T. S. F. (2000). Localized electrochemical deposition of metals using micropipettes. In: *Thin Solid Films*, Vol. 366, No. 1-2, pp. 32-36.
105. Kamaraj, A. B., Lewis, S., Sundaram, M. (2016). Numerical Study of Localized Electrochemical Deposition for Micro Electrochemical Additive Manufacturing. In: *Procedia CIRP*, No. 42, pp. 788-792.
106. Seol, S., K., Pyun, A., R., Hwu, Y., Margaritondo, G., JE, J., H. (2005). Localized Electrochemical Deposition of Copper Monitored Using Real-Time X-ray Microradiography. In: *Advanced functional materials*. Vol. 15, No. 6, pp. 934-937.
107. YEO, S., CHOO, J. (2001). Effects of rotor electrode in the fabrication of high aspect ratio microstructures by localized electrochemical deposition. In: *Journal of micromechanics*, Vol. 11, No. 5, doi: 10.1088/0960-1317/11/5/301
108. Yeo, S., Choo, J., Sim, (2002). On the effects of ultrasonic vibrations on localized electrochemical deposition. In: *Journal of micromechanics*, Vol. 12, No. 3, doi:10.1088/0960-1317/12/3/312.
109. Lee, C., Y., Lin, C., S., Lin, B., R. (2008). Localized electrochemical deposition process improvement by using different anodes and deposition directions. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, No.10, doi: 10.1088/0960-1317/18/10/105008.
110. Lin, J., Chang, T., Yang, J., Chen, Y., Chuang, C. (2010). Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns by pulse plating. In: *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 6, pp. 1888-1894.
111. Habib, M. A., Gan, S. W., Rahman, M. (2009). Fabrication of complex shape electrodes by localized electrochemical deposition. In: *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, No. 9, pp. 4453-4458.
112. Giurlani, W., Zangari, G., Gambinossi, F., Passaponti, M., Salvietti, E., DI Benedetto, F., Caporali, S., Innocenti, M. (2018). Electroplating for Decorative

- Applications. In: Recent Trends in Research and Development, Vol. 8, No. 8, doi: 10.3390/coatings8080260.
113. Li, Y., Li, J., Wang, F. (2016). Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns as affected by adding sulfuric acid. In: Proceedings of 17th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), pp.175-179.
114. Chalupa, V., Stanek, M., Vanek, J., Strnad, J., Ovsik, M. (2023). Design of Dual-Head 3D Printer. In: Manufacturing Technology. Vol. 23, No. 2, pp. 177-185. doi:10.21062/mft.2023.032
115. Matuš, M., Bechný, V., Joch, R., Drbůl, M., Holubják, J., Czán, A. (2023). Geometric Accuracy of Components Manufactured by SLS Technology Regarding the Orientation of the Model during 3D Printing. In: Manufacturing Technology. Vol. 23, No. 2, pp. 233-240. doi:10.21062/mft.2023.027
116. Гинберг А. М. Технология гальванотехники, Судпром ГИЗ, Л. 1962 с. 80-81.
117. Васильев Г., Котик М. (2023) Аналіз впливу умов локального електроосадження на точність електрохімічного 3D-друку. Наукові вісті КПІ. – 2023. -№1-2. <https://doi.org/10.20535/kpissn.2023.1-2.289350> .
118. Vasyliiev, G., Vorobyova, V., Uschapovskiy, D., Kotyk, M., & Linyucheva, O. (2023). Influence of polarization curve slope on the accuracy of local copper electrodeposition from sulphate electrolyte: Original scientific paper. Journal of Electrochemical Science and Engineering. .DOI <http://dx.doi.org/10.5599/jese.1899>
119. Uschpovskiy, D., Babchuk, R., Kotyk, M., Vorobyova, V., & Vasyliiev, G. (2024). Electrochemical additive manufacturing of copper parts: printed material properties vs. traditionally deposited. Journal of Solid State Electrochemistry, 29(4), 1499–1507. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06026-x>