DOI: https://doi.org/10.20535/kpisn.2021.2.233716 УДК 621.357.6

Г.С. Васильєв, Д.Ю. Ущаповський*, В.І. Воробйова, О.В. Лінючева

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна *corresponding author: soltdim@gmail.com

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО 3D-ДРУКУ

Проблематика. У XXI столітті дедалі більшого розвитку та поширення набувають технології 3D-друку. Одним з їх видів є електрохімічний 3D-друк, в якому для формування виробів з металу використовують електрохімічне осадження металів. Потенційно цей спосіб 3D-друку є найбільш енергоефективним, найменш матеріаловитратним, а також простим у реалізації, тому перспективними є дослідження, метою яких є створення й удосконалення систем електрохімічного 3D-друку.

Мета дослідження. Вивчити вплив геометричних параметрів робочої частини електрохімічного 3D-принтера та складу електроліту на розподіл струму поверхнею робочого електрода (катода) в процесі електрохімічного 3D-друку та, відповідно, точність друку.

Методика реалізації. Вольтамперометричні вимірювання та мультифізичне комп'ютерне моделювання в середовищі COMSOL MULTYPHYSICS вторинного розподілу густини струму для різних значень геометричних параметрів робочої частини електрохімічного 3D-принтера та різного складу електролітів.

Результати дослідження. На основі моделювання вторинного розподілу густини струму в сульфатному електроліті міднення встановлено: задля осадження металу під робочим анодом і підвищення точності друку вміст сульфатної кислоти в розчині має бути мінімальним. Знайдено оптимальне співвідношення між діаметром анода та відстанню між краєм непровідного корпусу анода й поверхнею катода, за якого можна досягнути максимальної енергоефективності та точності електрохімічного 3D-друку.

Висновки. Для звуження зони розтікання струму (підвищення точності електрохімічного 3D-друку) відношення діаметра анода та відстані між краєм непровідного корпусу анода й поверхнею катода має бути не меншим за 5 мм/мм. Подальші дослідження будуть спрямовані на оптимізацію складу електроліту та конструкції 3D-принтера з урахуванням отриманих даних.

Ключові слова: електрохімічний 3D-принтер; електроосадження міді; вторинний розподіл густини струму; розсіювальна здатність електроліту; точність електрохімічного 3D-друку.

Вступ

Технології 3D-друку використовують в атомній, автомобільній, аерокосмічній, біомедичній й інших галузях [1–5]. Способом 3D-друку з металу виготовляють як мікроелектроди функціональних електрохімічних пристроїв, так і масивні деталі машин. Залежно від розмірів і призначення металевих виробів у технологіях 3D-друку використовують різноманітні способи переведення металу в лабільний стан: газоплазмове напилення; електродугове плавлення; плавлення порошкових металів лазерним променем; використання металонаповнених паст із подальшим випалюванням органічного складника тощо [6].

Останнім часом з'являється все більше робіт, присвячених дослідженням 3D-друку металевих об'єктів із використанням електрохімічного осадження металів [4, 6–15]. Цей спосіб 3D-друку потенційно є найбільш енергоефективним і найменш матеріаловитратним, а також простим у реалізації. Робочим елементом електрохімічного 3D-принтера є капіляр зі скла

чи поліпропілену, що заповнений електролітом і містить робочий електрод – анод. Катодом є металева поверхня, на яку здійснюють друк. Можна виділити два основні способи подачі електроліту. Перший [6–11] полягає в тому, що електроліт повільно витікає з капіляра, утворюючи тонку плівку на робочій поверхні катода. Цей спосіб використовують для друку об'єктів із характеристичним розміром порядку 10⁻³-10⁻² м. Однак, як показано у [7], роздільна здатність (точність друку) цього способу є невисокою. Це пов'язано, по-перше, з розтіканням електроліту під час електрохімічного друку, що призводить до збільшення площі робочої поверхні осадження. По-друге, за описаним способом формується крупнокристалічна дендритна структура металу.

Другий спосіб [4, 12–15] полягає в тому, що між робочою поверхнею катода та кінцем капіляра, завдяки регулюванню тиску електроліту в капілярі, реалізовано стійкий контрольований "меніскний" стовп рідини, під яким на поверхні катода відбувається електроосадження металу. Водночас стінки стовпа рідини є непровідними стінками гальванічної комірки, а розподіл струму робочою поверхнею катода є уніформним і може наближатись до ідеального. Це робить метод точнішим, адже метал осаджується переважно в напрямку, перпендикулярному до площі поверхні катода. Однак стійкий "меніскний" стовп рідини утворюється за значень діаметра капіляра порядку 10^{-4} — 10^{-3} м. Це накладає обмеження на розміри отримуваних об'єктів. Крім цього, під час руху робочого капіляра в напрямку, паралельному до площі поверхні, внаслідок поверхневого тертя відбувається розтікання електроліту, що призводить до зменшення роздільної здатності (точності друку).

Постановка задачі

Найбільш універсальним з огляду на розміри отримуваних об'єктів є метод електрохімічного 3D-друку, що передбачає повільне розтікання електроліту в процесі електроосадження металу. Однак недоліками цього способу є: низька роздільна здатність; крупнокристалічна структура осаду; включення до осаду неметалів (сірки, кисню), що може негативно впливати на фізико-хімічні властивості та корозійну стійкість отримуваного об'єкта. Утворення мікрокристалічної структури та підвищення чистоти отримуваного осаду можна досягнути нестаціонарними імпульсними режимами електролізу [4, 12–14]. Однак на роздільну здатність друку та рівномірність осадження металу впливатимуть також геометричні параметри системи: діаметр капіляра та відстань між краєм капіляра й поверхнею катода. На рівномірність осадження металу також впливатиме розподіл струму поверхнею катода, що визначається розсіювальною здатністю електроліту. За електроосадження мідних осадів вихід за струмом наближається до 100 %, тому розподіл металу узгоджуватиметься з розподілом струму поверхнею катода. Метою роботи є на основі мультифізичного моделювання дослідити вплив геометричних параметрів системи та складу електроліту на розподіл струму поверхнею робочого електрода (катода) під час електрохімічного 3D-друку.

Методика дослідження

Щоб змоделювати систему електрохімічного 3D-друку, обрано процес електроосадження міді через простоту регулювання складу електроліту, а також через те, що металічна мідь набула широкого застосування в галузі мікроелектроніки, де планують основне використання системи електрохімічного 3D-друку. Для комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму в міжелектродному просторі (робочій зоні 3D-принтера) та на поверхні катода використовували програмний комплекс COMSOL Multyphysics 4.3. На основі вбудованої моделі "Тривалого росту осаду міді" [16] розроблена модель робочої зони 3D-принтера (рис. 1).

В основі математичного моделювання розподілу потенціалу та струму в двовимірному міжелектродному просторі є розв'язання диференціального рівняння Лапласа з крайовими умовами:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = 0, \tag{1}$$

де *E* – електричний потенціал; *x*, *y* – координати двовимірного міжелектродного простору.

Розподіл густини струму в електроліті відповідає вторинному та залежить від геометричних параметрів комірки, характеристик електродної реакції, зокрема, поляризованості [16, 17]. Зокрема одним із визначальних параметрів, згідно з використаною моделлю [16], є похідна від густини струму за перенапругою. Ця величина визначається на основі поляризаційних характеристик робочих електродів використовуваної електрохімічної системи та відповідає нахилу їх лінійних ділянок. Також приймаємо, що електропровідність розчину в міжелектродному просторі є сталою.

У всіх модельних дослідженнях відстань між поверхнями робочого електрода — анода (РЕ) (*I*), робочого електрода — катода (К) (*2*) була сталою та дорівнювала 5 мм (рис. 1, *б*).

Для математичного моделювання використовували електрохімічні параметри, отримані на мідному електроді в сульфатних електролітах міднення. Робочі розчини електролітів містили 200 г/дм³ CuSO₄ · 5H₂O та 10 г/дм³ і 150 г/дм³ H₂SO₄. Розчини готували на дистильованій воді з використанням реактивів марок XЧ, «Хімлаборреактив». Гальванодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті ПІ-51.1 із програматором ПР-8, швидкість сканування складала 20 мА/с. Отримані поляризаційні криві наведено на рис. 2.



Рис. 1. Електрохімічний 3D-принтер (a) та двовимірна модель робочої зони в COMSOL Multyphysics 4.3 (б): 1 – поверхня робочого електрода – анода (PE); 2 – робоча поверхня катода – основи (K); 3 – простір усередині та навколо капіляра, заповнений електролітом; 4 – стінки неметалевого капіляра



Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності в розчині 200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O, концентрація H₂SO₄ г/дм³: *I* – 10; *2* – 150

З отриманих графіків (рис. 2) видно, що за 10 г/дм³ сульфатної кислоти спостерігається лінійна залежність густини струму від перенапруги в інтервалі 10–95 мА/см² (нахил складає 795,6 мА/см²/В). У розчині з умістом кислоти 150 г/дм³ лінійнійна ділянка поляризаційної кривої лежить у межах 10–67 мА/см² (нахил становить 400,3 мА/см²/В). Питома електропровідність досліджуваних електролітів, згідно з [18], за 10 г/дм³ сульфатної кислоти становить 0,05 См/см, а за 150 г/дм³ – 0,43 См/см. Отримані нахили катодних поляризаційних кривих і значення електропровідностей використовували для моделювання. Під час математичного моделювання вторинного розподілу густини струму також враховували обмеження щодо густини струму. Згідно з даними про вплив складу електроліту та густини струму на морфологію осадів міді [19, 20], у кожному з модельних досліджень значення напруги підбирали так, щоб густина струму не перевищувала 6,5 А/дм² (65 мА/см²).

Результати та їх обговорення

Задля підвищення точності електрохімічного 3D-друку необхідно досягти переважного електроосадження металу в зоні під краєм капіляра робочого електрода. Струм має також розподілятись на якомога меншу площу під краєм капіляра. Умовним параметром, що визначатиме роздільну здатність друку, буде ширина зони розподілу струму. У цій роботі вважаємо границею зони розподілу (розтікання) струму значення густини струму на поверхні катода, вище за 50 А/м² (5 мА/см²). Результати моделювання показано на рис. 3-5 як двовимірні графіки розподілу густини струму в міжелектродному просторі системи, а також як одновимірні графіки розподілу густини струму по ширині робочої поверхні катода.

На першому етапі досліджували вплив складу електроліту на розподіл густини струму (рис. 3).

Ширина зони розтікання струму за 150 г/дм³ сульфатної кислоти складає близько 4 мм, за 10 г/дм³ – близько 2,5 мм (див. рис. 3). Тож чим меншим є вміст сульфатної кислоти, тим меншою буде ширина зони розтікання струму, а отже вищою буде точність друку. Для підви-

щення точності друку необхідно брати електроліт із якомога меншою розсіювальною здатністю вміст фонового електроліту має бути мінімальним, а основного компонента солі металу — максимально можливим. Тому подальші модельні дослідження проводили на основі електроліту, що містив 200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O i 10 г/дм³ H₂SO₄.



Рис. 3. Двовимірні графіки розподілу густини струму (А/м²) у міжелектродному просторі (а, в) і по ширині робочої поверхні катода (б, г). Концентрація H₂SO₄: a, б – 150 г/дм³; b, г – 10 г/дм³. Напруга: a, б – 0,3 В; b, г – 1,2 В. Діаметр капіляра 0,5 мм; відстань від краю капіляра до поверхні катода 0,2 мм

новлення впливу відстані між краєм непровід- зони розтікання струму (рис. 4).

Наступним етапом досліджень було вста- ного капіляра до поверхні катода на ширину



Рис. 4. Двовимірні графіки розподілу густини струму (А/м²) у міжелектродному просторі (*a*, *e*) і по по ширині робочої поверхні катода (*б*, *e*). Напруга: *a*, *б* – 0,9 В; *e*, *e* – 1,95 В. Діаметр капіляра 0,5 мм; відстань від краю капіляра до поверхні катода: *a*, *б* – 0,1 мм; *e*, *e* – 0,5 мм

Збільшення відстані між поверхнею катода та краєм капіляра призводить до розширення області розтікання струму від 2 мм (за відстані 0,1 мм) до 4,7 мм (за відстані 0,5 мм) (див. рис. 4). Порівнюючи результати моделювання рис. 3 і 4, можна зробити висновок, що в інтервалі значень відстаней між краєм капіляра та поверхнею катода 0,1–0,2 мм ширина області розтікання змінюється незначною мірою та становить близько 2–2,5 мм за діаметра капіляра 0,5 мм.

Також було досліджено вплив діаметра капіляра на ширину зони розтікання струму (рис. 5).



Рис. 5. Двовимірні графіки розподілу густини струму (А/м²) у міжелектродному просторі (*a*, *s*) і по ширині робочої поверхні катода (*б*, *z*). Напруга: *a*, *б* – 3,7 В; *s*, г – 0,6 В. Відстань від краю капіляра до поверхні катода 0,1 мм; діаметр капіляра: *a*, *б* – 0,05 мм; в, г – 2 мм

Чим меншим є діаметр капіляра, тим більшою є відносна ширина області розтікання струму (див. рис. 5). Ширина області розтікання струму в 1,75 раза більша за діаметр капіляра при його значенні 2 мм. При діаметрі капіляра 0,05 мм ширина області розтікання струму в 30 разів більша за його діаметр. Задля пошуку оптимальних геометричних параметрів системи електрохімічного 3D-друку побудовано графіки залежності напруги U та ширини зони розтікання струму W від відношення між діаметром капіляра Dі відстанню між краєм капіляра та поверхнею катода $\delta - D/\delta$ мм/мм (рис. 6).



Рис. 6. Залежності напруги U(1) і ширини зони розтікання струму W (2) від D/ δ

За рис. 6 можна зробити висновок, що для якомога меншої напруги (підвищення енергоефективності) та якомога меншої ширини зони розтікання струму (підвищення точності електрохімічного друку) в досліджуваній системі відношення D/δ має бути не меншим за 5 мм/мм. Перспективним є використання неводних електролітів на основі глибоко евтектичних сумішей органічних розчинників [21–23], які мають підвищену в'язкість і малу електричну провідність.

Висновки

Зменшення відношення діаметра капіляра та відстані між краєм капіляра й робочою поверхнею катода D/δ призводить до розширення зони розтікання струму (зменшення точності електрохімічного 3D-друку). Для адекватного перенесення модельних даних на робочу модель і для забезпечення прецизійності електрохімічного 3D-друку необхідно реалізувати певне оптимальне значення цього параметра.

Подальші дослідження будуть спрямовані на оптимізацію складу електроліту та конструкції 3D-принтера з урахуванням отриманих даних.

References

- [1] J.-Y. Lee *et al.*, "Fundamentals and applications of 3D printing or novel materials," *Appl. Mater. Today*, vol. 7, pp. 120–133, 2017. doi: 10.1016/j.apmt.2017.02.004
- [2] A. Ambrosi *et al.*, "Helical 3D-printed metal electrodes ascustom-shaped 3D platform for electrochemical devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 698–703, 2016. doi: 10.1002/adfm.201503902
- [3] Z.H. Liu *et al.*, "Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy," *Mater. Charact.*, vol. 94, pp. 116–125, 2014. doi: 10.1016/j.matchar.2014.05.001
- [4] L. Arlene. (2019). University of texas at dallas develops micro metal 3d printing process for in-situ microstructure control [Online]. Available: https://3dprintingindustry.com/news/university-of-texas-at-dallas-develops-micro-metal-3d-printing-process-for-insitu-microstructure-control-159008/
- [5] M.S. Saleh *et al.* (2019). *CMU array: A 3D nano-printed, customizable ultra-high-density microelectrode array platform* [Online]. Available: https://www.biorxiv.org/content/10.1101/742346v2
- [6] M. Rafiee *et al.*, "Multi-material 3D and 4D printing: A survey," *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 1902307–1902324, 2020. doi: 10.1002/advs.201902307
- [7] X. Chen *et al.*, "A low cost desktop electrochemical metal 3D printer," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. 1700148, 2017. doi: 10.1002/admt.201700148
- [8] T.M. Brau and D.T. Schwartz, "The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing," *Interface Mag.*, vol. 25, no. 1, pp. 69–73, 2016. doi: 10.1149/2.F07161if
- [9] X. Chen *et al.*, "Design and fabrication of a low cost desktop electrochemical 3D printer," in *Proc. 3rd Int. Conf. Progress* Additive Manufacturing (Pro-AM 2018), 2018, pp. 395–400.
- [10] X. Chen *et al.*, "Electrospun composite nanofibre supercapacitors enhanced with electrochemically 3D printed current collectors," *J. Energy Storage*, vol. 26, p. 100993, 2019. doi: 10.1016/j.est.2019.100993
- [11] X. Chen *et al.*, "Multi-metal 4D printing with a desktop electrochemical 3D printer," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, 2019. doi: 10.1038/s41598-019-40774-5
- [12] S.K. Seol *et al.*, "Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled internal structures," *Small*, vol. 11, no. 32, pp. 3896–3902, 2015. doi: 10.1002/smll.201500177
- [13] S. Morsali *et al.*, "Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity," *J. Appl. Physics*, vol. 121, no. 2, pp. 024903–024908, 2017. doi: 10.1063/1.4973622
- [14] A. Behroozfar *et al.*, "Microscale 3D printing of nanotwinned copper," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 4, pp.1705107–1705113, 2017. doi: 10.1002/adma.201705107

- [15] P. Liu *et al.*, "A low-cost electrochemical metal 3D printer based on a microfluidic system for printing mesoscale objects crystals," *Crystals*, vol. 10, no. 4, pp. 257–273, 2020. doi: 10.3390/cryst10040257
- [16] *Electrode growth next to an insulator*. [Online]. Available: https://www.comsol.com/model/electrode-growth-next-to-an-insulator-10212
- [17] K. Bouzek *et al.*, "Current distribution at the electrodes in zinc electrowinning cells", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 1, pp. 64–69, 1995.
- [18] L.I. Kadaner, Handbook of Electroplating. Kyiv, Ukraine: Tekhnika, 1976, 254 p.
- [19] O. V. Linyucheva *et al.*, "Development of highly productive current modes for copper electrowinning as a dense metal," *Eastern-European J. Enterprise Technol.*, vol. 6, no. 6(72), pp. 48–55, 2014. doi: 10.15587/1729-4061.2014.30660
- [20] D.Yu. Uschapovskyi *et al.*, "Method of controlling the morphology of cathode deposit by determining electrochemical resistance for copper electrodeposition process," *Res. Bulletin NTU KPI*, no. 2, pp. 114–121, 2016. doi: 10.20535/1810-0546.2016.2.60951
- [21] A.P. Abbott et al., "A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions," Electrochimica Acta, vol. 176, pp. 718–726, 2015. doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.051
- [22] S. Costovici *et al.*, "Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids," *Electrochimica Acta*, vol. 207, pp. 97–111, 2016. doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.173
- [23] A.P. Abbott *et al.*, "Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 3219–3231, 2017. doi: 10.1039/c6cp08720e

Г.С. Васильев, Д.Ю. Ущаповский, В.И. Воробьева, О.В. Линючева

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Проблематика. В XXI веке все более развитыми и распостраненными становятся новые технологии 3D-печати. Одним из их видов является электрохимическая 3D-печать, в которой для формирования изделий из металла используют электрохимическое осаждение металлов. Потенциально этот способ 3D-печати является наиболее энергоэффективным, наименее материалозатратным, а также простым в реализации, поэтому перспективными являются исследования, цель которых создание и усовершенствование систем электрохимической 3D-печати.

Цель исследования. Изучить влияние геометрических параметров рабочей части электрохимического 3D-принтера и состава электролита на распределение тока по поверхности рабочего электрода (катода) в процессе электрохимической 3D-печати, и, следовательно, точность печати.

Методика реализации. Вольт-амперометрические измерения и мультифизическое компьютерное моделирование в среде COMSOL MULTYPHYSICS вторичного распределения плотности тока для разных значений геометрических параметров рабочей части электрохимического 3D-принтера и различного состава электролитов.

Результаты исследования. На основе моделирования вторичного распределения плотности тока в сульфатном электролите меднения установлено: с целью осаждения металла под рабочим анодом и повышения точности печати содержание серной кислоты в растворе должно быть минимальным. Найдено оптимальное соотношение между диаметром анода и расстоянием между краем непроводящего корпуса анода и поверхностью катода, при котором можно достичь максимальной энергоэффективности и точности электрохимической 3D-печати.

Выводы. Для сужения зоны растекания тока (повышения точности электрохимической 3D-печати) соотношение диаметра анода и расстояния между краем непроводящего корпуса анода и поверхностью катода должно быть не менее 5 мм/мм. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава электролита и конструкции 3D-принтера с учетом полученных данных.

Ключевые слова: электрохимический 3D-принтер; электроосаждение меди; вторичное распределение плотности тока; рассеивающая способность электролита; точность электрохимической 3D-печати.

G.S. Vasiliev, D.Yu. Uschapovskyi, V.I. Vorobyova, O. V. Linyucheva

MODELLING APPROACH IN THE DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL 3D-PRINTING SYSTEMS

Background. New 3D-printing technologies are becoming more and more advanced and widespread in the twenty-first century. One of the types of 3D-printing is electrochemical 3D-printing, in which electrochemical deposition of metals is used to form metal products. Potentially, this method of 3D-printing is the most energy efficient, the least material-intensive, and also the easiest to implement. Therefore, research aimed at creating and improving systems for electrochemical 3D-printing is promising.

Objective. The aim of the paper is to study the influence of geometric parameters of the system and the composition of the electrolyte on the current distribution on the surface of the working electrode (cathode) in the process of electrochemical 3D-printing, and therefore print accuracy.

Methods. Volt-amperometric measurements and multi-physical computer modelling of the secondary distribution of current density using COMSOL MULTYPHYSICS for different geometric parameters of the working part of the 3D-printer and different composition of electrolytes.

Results. Based on the simulation of the secondary distribution of current density in copper sulphate electrolyte, it was found that the content of sulfuric acid in the solution should be minimal in order to purposefully deposit metal in the area directly under the working electrode. Based on the condition of maximum energy efficiency and accuracy of electrochemical 3D-printing, the optimal ratio between the deposition surface (cathode) and the edge of the non-conductive body of working electrode was found.

Conclusions. It was established that in order to narrow the zone of current scattering (increase the accuracy of electrochemical 3D-printing) it is necessary to ensure the optimal ratio between the diameter of the capillary and the edge of the non-conductive body of the counter electrode. It was shown that this ratio should not be less than 5 [mm / mm]. Further applied research will be aimed at adaptation and practical implementation of the obtained model data, optimization of the electrolyte composition and design of the 3D-printer. Keywords: electrochemical 3D-printer; electrodeposition of copper; secondary current density distribution; scattering capacity; printing accuracy.

Рекомендована Радою хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського Надійшла до редакції 05 травня 2021 року

Прийнята до публікації 14 червня 2021 року