

# Elektropolitur: Ethylenglykol als wirksamer und wartungsarmer Elektrolyt

Matthias Bräuninger, Pierre-Antoine Gay | Haute Ecole Arc Ingénierie

Mit 3D-Druckverfahren wie Laser-Strahlschmelzen (bzw. SLM/selective laser melting) lassen sich komplexe metallische Werkstücke realisieren. Das schichtweise Verschmelzen des Metallpulvers erzeugt allerdings sehr raue Oberflächen, was die Korrosionsbeständigkeit der Bauteile beeinträchtigt und beispielsweise bei so hergestellten Prothesen zu Materialabrieb und Entzündungen führen kann. Durch elektrolytisches Polieren lassen sich auch empfindliche Werkstücke und komplexe Oberflächen glätten und dadurch eine sehr hohe Materialstabilität erzielen, was die Langlebigkeit und Einsatzdauer gedruckter Werkstücke erhöht.

Der Unterhalt gängiger elektrolytischer Bäder ist aufwändig: Aufgrund ihrer Zusammensetzung aus anorganischen Säuren und Wasser bzw. Alkoholen bergen sie erhebliche Gesundheitsrisiken, ausserdem müssen sie regelmässig entschlamm und häufig neu angesetzt werden, weshalb Elektropolitur nur in speziellen Prozessen eingesetzt wird. Elektrolyten auf der Basis von Ethylenglykol können viele dieser Probleme vermeiden: Sie bieten bei vergleichbarer Politurwirkung eine deutlich längere Lebensdauer und stellen ein geringeres gesundheitliches Risiko dar.

## Le polissage électrolytique : l'éthylène glycol comme électrolyte efficace ne nécessitant que peu d'entretien

L'impression 3D, telle que la fusion sélective par laser (SLM/selective laser melting), permet l'usinage de pièces métalliques de géométries complexes. La rugosité élevée des surfaces produites par cette technique altère la résistance à la corrosion des pièces et peut entraîner une abrasion et une inflammation du matériau, par exemple dans les prothèses imprimées. Le polissage électrolytique permet de polir des pièces délicates et des surfaces complexes, augmentant ainsi leur résistance à la corrosion, leur stabilité, et leur durée de vie.

L'entretien de bains courants d'électropolissage est coûteux, en raison de leur composition en acides inorganiques et en eau, voire en alcools. Ils présentent des risques considérables pour la santé et doivent régulièrement être vidangés et fréquemment remplacés par une solution fraîche, raison pour laquelle l'électropolissage n'est utilisé que dans des procédés spéciaux. Des électrolytes à base d'éthylène glycol peuvent éviter un grand nombre de ces problèmes. Ils offrent la même qualité de polissage avec une durée de vie comparable et présentent moins de risques pour la santé.

## Vorbereitung der Experimente

Die Polierwirkung einer Mischung aus Ethylenglykol und Cl-Salzen wurde an Proben aus biokompatiblen Ti6Al4V untersucht, welche im LPBF-Verfahren (*laser powder bed fusion*) gedruckt und anschliessend per Hochdruckbehandlung verdichtet wurden. Ca. 4 mm dicke Platten aus diesem Material wurden mit einer Trennscheibe (*struers secotom-10*) in jeweils zehn Proben von etwa 2 cm Breite und 3.5 cm Länge zerteilt, mit einem Bohrgewinde versehen und anschliessend gereinigt und entfettet. Auf den Proben finden sich die folgenden vier Flächentypen:

- *Upskin*: Oberste im 3D-Druck hergestellte Schicht

- *Inskin*: Alle weiteren im 3D-Druck hergestellten Oberflächen mit Ausnahme der untersten Schicht (*downskin*, hier nicht vorhanden)
- *Pre-cut*: Durch den Hersteller abgetrennt (ursprünglich *downskin*)
- *Struers-cut*: Schnitte der Struers-Trennscheibe

Die Rauheitswerte der einzelnen Stücke wurden mit einem konfokalen Mikroskop (*Sensofar S-NEOX*) gemäss ISO 21920 (Mittenrauheitswert  $R_a$ ) und ISO 25178 (Flächenrauheit  $S_a$ ) bestimmt, wobei jeweils mehrere Einzelbilder zu einer hinreichend grossen Fläche zusammengesetzt

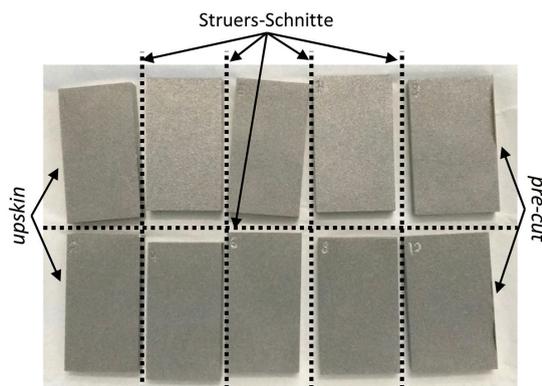


Abbildung 1 – In zehn Proben zerteilte Ti6Al4V/THD-Platte (20 x 7 cm<sup>2</sup>). Die gestrichelten Linien zeigen die Schnitte mit der Struers-Trennscheibe. Die pre-cut-Flächen waren bereits bei Erhalt vorhanden. Alle weiteren Flächen, d. h. die nummerierten Vorderseiten, die Rückseiten und die restlichen Aussenflächen, resultieren aus dem 3D-Druck (*upskin* und *inskin*).

wurden. Die Bestimmung der Makrorauheit erfolgte bei zehnfacher Vergrößerung auf einer S-L-Oberfläche von  $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$  (Gauss-Filterung, S-Filter:  $\lambda_s = 8 \text{ }\mu\text{m}$ , L-Filter:  $\lambda_c = 2.5 \text{ mm}$ ), die Mikrorauheit bei 100-facher Vergrößerung auf einer S-L-Oberfläche von  $0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2$ . Der Cut-off des S-Filters betrug in diesem Fall stets  $8 \text{ }\mu\text{m}$ , der des L-Filters vor dem Polieren  $250 \text{ }\mu\text{m}$ , danach wurde er je nach Morphologie der Oberfläche auf bis zu  $25 \text{ }\mu\text{m}$  reduziert.

Die Makrorauheit wurde auf jeder der sechs Oberflächen an mindestens zwei unterschiedlichen Stellen gemessen, die Mikrorauheit an mindestens einer, wobei dies aufgrund der Pulverrückstände auf den inskin-Flächen nur in einem einzigen Fall verlässlich möglich war. Die Rauheitswerte der geschnittenen Flächen (pre-cut, struers-cut) liegen erwartungsgemäss deutlich unter denen der gedruckten (inskin, upskin; siehe Abbildung 2), so dass die Wirkung auf unterschiedliche Anfangsrauheiten untersucht werden konnte.

## Elektropolitur

Während des Elektropolierens wurden die Proben (Anode) mit einer Gitterkathode aus Pt-beschichtetem Ti umgeben und relativ zur Kathode eine Spannung von 30 V angelegt. Dabei kamen zwei Elektrolyten zum Einsatz:

- Referenzbad (RB): Gemisch aus Alkoholen und anorganischen Säuren
- Ethylenglykol-Testbad (GB für "Green bath"): Gemisch aus Ethylenglykol und Cl-Salzen

Nicht zu polierende metallische Flächen der Anodenseite wurden mit Isolierband umwickelt, um ihre Benetzung mit dem Elektrolyten und damit unerwünschte Politureffekte zu vermeiden. Nach der erfolgten Politur wurde die Rauheit der Proben

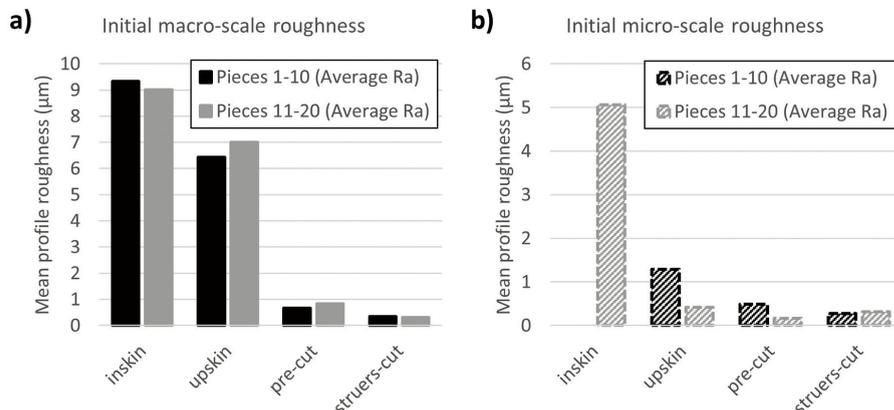


Abbildung 2 – Je Flächentyp gemittelte makro- (a) und mikroskopische (b) Mittenrauheitswerte der Proben vor dem Polieren. Die Probenstücke 1 – 10 und 11 – 20 stammen von zwei unterschiedlichen Platten. Aufgrund der Pulverrückstände konnte die Mikrorauheit der inskin-Flächen nur in einem einzigen Fall bestimmt werden.

erneut mit dem Konfokalmikroskop gemessen und der Mittelwert aller Makro- und Mikrorauheiten je Flächentyp (inskin, upskin, ...) berechnet. Zudem wurden Masse und Abmessungen der Proben erneut bestimmt.

## Ergebnisse

Da wesentlich weniger Daten der upskin- und pre-cut-Flächen verfügbar sind, werden im Folgenden nur die Ergebnisse der inskin- und struers(-cut)-Flächen verglichen. Zudem wird aus Übersichtsgründen auf die Darstellung der Oberflächenrauheit  $S_a$  verzichtet, da sie nicht wesentlich vom Trend der Profilrauheit  $R_a$  abweicht.

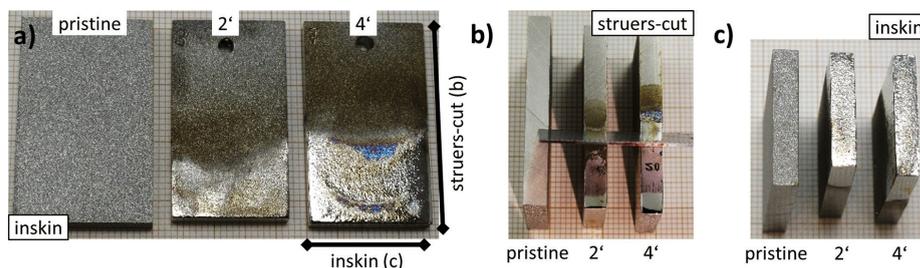


Abbildung 3 – Vergleich von unbehandelten und während 2 und 4 Minuten im Referenzbad polierten Proben (auf Millimeterpapier). Abbildungen a) und c) zeigen die gedruckten Flächen (inskin), die Flächen in b) wurden mit der Trennscheibe geschnitten. Die fast unverzerrte Spiegelung der Skala eines Lineals (b) illustriert die Qualität der während vier Minuten polierten Oberfläche.

## Referenzbad (RB):

Der Referenzelektrolyt bestand aus einem Gemisch von anorganischen Säuren und Alkoholen, welche ständig mit einem Magnetrührer durchmischt wurde. Zur Unterdrückung der stark exothermen Reaktion der Komponenten erfolgte die Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$ , mangels Temperaturstabilisierung erwärmte sich das Bad während der Experimente auf bis zu  $12^\circ\text{C}$ . Die Polierdauer betrug zwischen 2 und 4 Minuten, die Proben wurden währenddessen nicht bewegt. Aus technischen Gründen konnten sie nicht vollständig in den Elektrolyten eingetaucht werden.

Die polierten Flächen sind bereits nach zwei Minuten glänzend und sichtbar glatter. Auf den inskin-Flächen konnte die

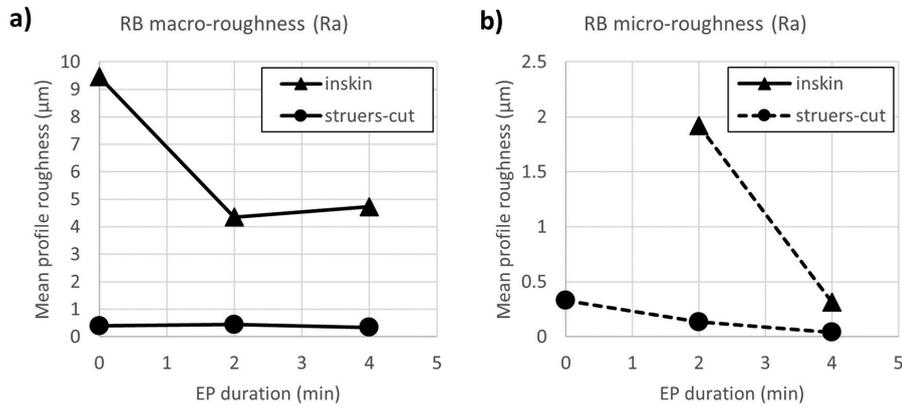


Abbildung 4 – Mittelwerte der erzielten Rauheitswerte in Abhängigkeit der Polierdauer. Im Fall der Makrorauheit (a) scheint sich auf den *inskin*-Flächen nach vier Minuten eine Sättigung einzustellen, auf den *struers*-Flächen ist der Effekt gering. Die Mikrorauheit (b) beider Flächenarten sinkt deutlich ab. Der Anfangswert der *inskin*-Flächen konnte nicht bestimmt werden.

Makrorauheit von anfangs 9-10 µm auf gut 4 µm reduziert werden. Die Makrorauheit der Schnittflächen (*struers*) reduziert sich aufgrund der bereits geringen Anfangsrauheit kaum, die Werte liegen stets zwischen 340 und 440 nm.

Die Mikrorauheit sinkt mit zunehmender Polierdauer deutlich ab. Nach vier Minuten wurde auf den *inskin*-Flächen gut 300 nm erreicht, die Rauheit der *struers*-Flächen wird mit 40 nm so niedrig, dass sich Objekte mit nur geringer Verzerrung daran spiegeln (siehe Abbildung 3 b).

### Ethylenglykol-Testbad (GB/“Green bath“):

Das Testbad besteht aus einem Gemisch

aus Ethylenglykol und Cl-Salzen, welches ständig mit einer Pumpe umgewälzt und aktiv auf 30 °C stabilisiert wird. Der experimentelle Aufbau des Testbades erlaubte neben der Untersuchung der Prozessdauer auch die Rotation der Proben bei wählbarer Drehzahl. Nicht rotierende Proben wurden so montiert, dass der Abstand der nummerierten Fläche (siehe Abbildung 5a) von der Kathode ca. 5 mm betrug. Die rotierenden Proben hingegen wurden von einer neu gestalteten Kathode wie von einem Käfig umschlossen, deren Abstand ebenfalls bei ca. 5 mm lag und die gemeinsam mit der Probe rotierte. Die Probenrotation wurde zwischen 0 und 29 U/min variiert, die Polierdauer zwischen 15 und 45 Minuten.

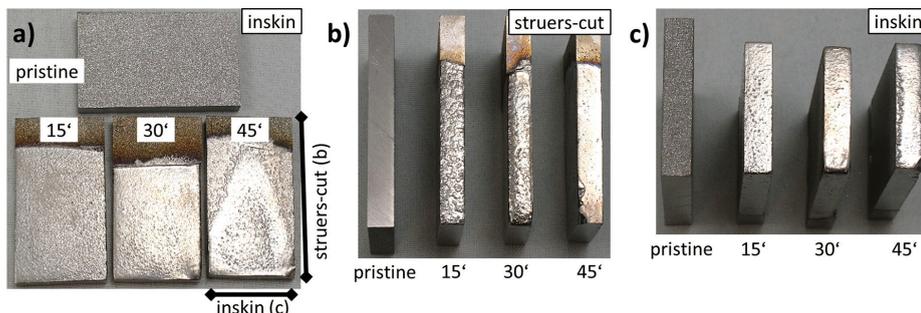


Abbildung 5 – Fotografien der nicht rotierten Proben im Ethylenglykolbad zusammen mit der jeweiligen Prozessdauer in Minuten. a) und c) zeigen *inskin*-Flächen, in b) sind *struers*-Schnittflächen abgebildet, deren Rauheit nach kurzer Polierdauer deutlich zunimmt. Nach 45 Minuten sind zudem deutliche Vertiefungen auf der Probenoberfläche (a) und abgesplitterte Ecken (b, c) erkennbar.

Im Fall der gedruckten *inskin*-Flächen reduzierte sich die Makrorauheit auf ca. 2 µm, was unterhalb der im Referenzbad erreichten Werte liegt. Der Einfluss der Drehzahl ist zumindest bis zu einer Dauer von 30 Minuten gering, an den nicht rotierenden Proben zeigt sich nach 45 Minuten jedoch ein deutlich inhomogener Materialabtrag (Abbildung 5a). Bei den *struers*-Schnitten der nicht rotierenden Proben (Abbildung 5b) fällt auf, dass die Oberflächen nach 15 Minuten sehr uneben und ihre Makrorauheiten dementsprechend hoch sind. Die am stärksten angegriffenen Flächen befanden sich genau im Strahl der Umwälzpumpe. Durch die Strömung bildet sich die viskose Schicht auf der Probenoberfläche möglicherweise nicht optimal aus, so dass dort das Material während des Polierens sehr inhomogen abgetragen wird. Mit zunehmender Dauer ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, die rotierenden Proben zeigten dieses Verhalten nicht.

Die mikroskopischen Mittenrauwerte der *inskin*-Flächen sanken generell mit zunehmender Polierdauer ab und erreichten mit dem Referenzbad vergleichbare Werte, die Tendenz entspricht der der Makrorauheit. Der in Abbildung 7a) angedeutete Anfangswert stellt lediglich einen Anhaltspunkt dar, da die Bestimmung zuverlässiger Anfangswerte mit dem Konfokalmikroskop aufgrund der hohen Oberflächenrauheit nur selten möglich ist.

### Fazit und Ausblick

Beim Polieren von Ti6Al4V mit einem Elektrolyten auf Basis von Ethylenglykol liessen sich in unseren Experimenten ähnliche Endrauheiten wie mit gängigen, säurebasierten Elektrolyten realisieren. Im Fall hoher Anfangsrauheit (*inskin*-Flächen) nahmen die im Ethylenglykol-Testbad erzielten Makrorauheiten mit zunehmender Prozessdauer ab und unterschritten sogar die in unserem Referenzbad erreichten

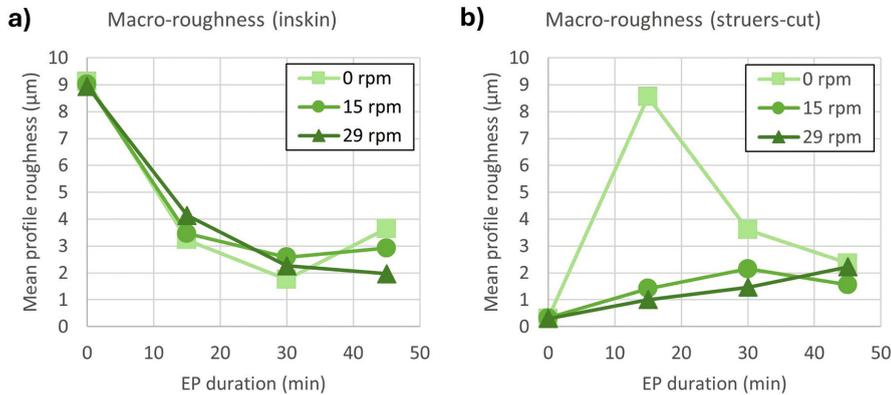


Abbildung 6 – Abhängigkeit der gemittelten makroskopischen Mittenrauwerte Ra von der Polierdauer und der Drehzahl der Proben. Auf den inskin-Flächen (a) konnte eine Reduzierung auf ca. 2 µm erreicht werden. Auf den struers-Flächen (b) stieg die Makrorauheit ohne Rotation zunächst stark an (vgl. Abbildung 5 c).

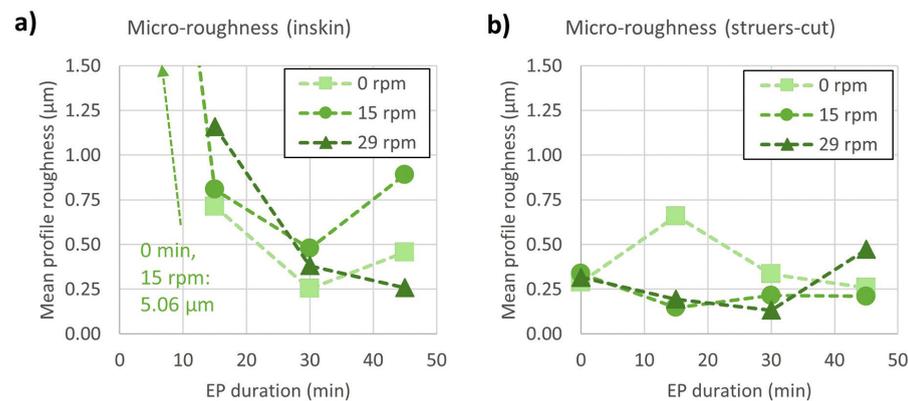


Abbildung 7 – Einfluss von Polierdauer und Drehzahl auf die gemittelte Mikrorauheit der im Ethylenglykolbad polierten Flächen (a) inskin, b) struers). Die jeweiligen Mikro- und Makrorauheiten verhalten sich weitgehend ähnlich (vgl. Abbildung 6).

Werte. Die Mikrorauheit wies zumindest bis zu einer Prozessdauer von 30 Minuten eine sinkende Tendenz auf und konnte in beiden Bädern auf ähnliche Werte reduziert werden. Auf Flächen mit geringer Anfangsrauheit (struers-Schnitte) stieg die Makrorauheit im Testbad generell an, wobei ihre Werte stets über denen des Referenzbades lagen. Die geringen Mikrorauheitswerte des Referenzbades konnten beim Polieren mit Ethylenglykol nicht erreicht werden. Die Rotation übte im beobachteten Drehzahlbereich nur geringen Einfluss aus, allerdings ist die Polierwirkung bei ausbleibender Rotati-

on sehr inhomogen, vermutlich auf Grund der experimentellen Gegebenheiten. Eine sorgfältige Abstimmung von Probenrotation und Baddurchmischung könnte zusätzliches Optimierungspotenzial bieten. Dies gilt ebenso für die Anpassung weiterer Parameter, beispielsweise den Elektrodenabstand, die hier nicht variiert wurden.

Die Haltbarkeit des Elektrolyten wird als hoch eingeschätzt, da das hier verwendete Bad (17 Liter) bereits seit Mitte 2023 und für ca. 70 Poliervorgänge verwendet wurde. Je nach Anforderung können Ethylenglykol-basierte Elektrolyten durch ihre

geringe Korrosionswirkung und damit den einfacheren Unterhalt ihrer Bäder sowie durch ihre höhere Langlebigkeit eine günstige Alternative zu gängigen Elektrolyten darstellen. Durch zusätzliche Optimierungen könnten sich damit vergleichbare Bioverträglichkeit und Materialstabilität erzielen lassen.

Je nach Anforderung können Elektrolyten auf Ethylenglykol-Basis durch ihre geringe Korrosionswirkung und damit den einfacheren Unterhalt der Bäder sowie durch ihre hohe Langlebigkeit eine preiswerte Alternative zu gängigen Elektrolyten darstellen. Zusätzliche Optimierungen könnten zu vergleichbarer Bioverträglichkeit und Materialstabilität führen. ■

### Über die Haute Ecole Arc

Die Fachhochschule Haute Ecole Arc befindet sich in der Westschweiz (Kantone NE-JU-BE). HE-Arc Ingénierie bietet regionalen Unternehmen verschiedene Dienstleistungen an und unterstützt sie bei ihren angewandten Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten. Die F&E Kompetenzgruppe "Surface Engineering" entwickelt innovative technische Lösungen, insbesondere im Bereich der Mikromechanik.



www.he-arc.ch

### Kontakt



**Haute Ecole Arc**  
 Pierre-Antoine Gay  
 CH - 2300 La Chaux-de-Fonds  
 Tel.: +41 32 930 13 86  
 pierre-antoine.gay@he-arc.ch