

レーザ切断面における酸化膜の除去

Removal of Oxide Layer Generated by Laser Cutting

窪田真一郎・中谷達行*

Shinichirou KUBOTA・Tatsuyuki NAKATANI*

キーワード レーザ切断 / NiTi 合金 / YAG レーザ / ステント

KEYWORDS Laser cutting/ NiTi alloy/ YAG laser/ Stent

1 はじめに

一般に、狭心症等の治療に用いられる冠動脈用ステントは、拡張時にバルーンを用いる“balloon expandable”タイプである。一方、胆管ならびに頸動脈用ステントは、NiTi 合金の形状記憶ならびに超弾性機能を利用した“self expandable”タイプである¹⁾。これは、留置箇所にて拘束を解くことによって自ら元の形状に復元し、狭窄部を拡張し支持するものである。また、NiTi 合金製ステントは柔軟性に優れていることから、消化管や血管の屈曲部における大きな変形に対して、フレキシブルに適合することができる。さらに、これらの利点は、脳血管などのように細かく枝分かれした部位の治療にも有効であると考えられており、開発ならびに実用化が進められている。著者らは、これまでの研究で、CoCr 合金製ステントの試作工程について実験的検討を行い、市販品レベルの品質を有する表面処理技術を確立した²⁾。中でも、レーザ切断面の酸化膜を除去するための化学エッチング処理は、電解研磨後の形状精度や切断面の仕上がり品質に大きく影響をおよぼすことから、非常に重要な工程の一つといえる。

そこで本研究では、NiTi 製ステントの試作技術の確立を目的として、CoCr 合金への処理方法を NiTi 合金へ応用し、レーザ切断時に発生する酸化膜の除去を試みた。

2 実験方法

本実験で使用した NiTi 合金チューブは古河テクノマテリアル製 NiTi 合金チューブ (NT-N) であり、常温において超弾性機能を発現させるように調整されたものである。チューブ外寸は外径 2.5mm、肉厚 0.2mm、全長 1m である。また、形状記憶合金の温度特性に大きく影響するマルテンサイト変

態温度の一つである Af 温度 (逆変態終了温度) は 6°C である。

本実験では、酸化膜の除去を目的として化学エッチング処理を試みた。エッチング液は CoCr 合金製ステントの試作工程に使用したものを NiTi 合金用に調整した。サンプルをエッチング液に浸漬し、処理時間を 5、10、20 分間と変化させて除去の状態について調べた。図 1 は、本実験で使用した評価用サンプルの外観図である。φ2.5mm の NiTi 合金チューブから LPL 社製ステントカッターシステム 2002 を用いて作製した。本サンプルは、セル部やリンク部など実際のステント形状を含んだものであり、全長 4.2mm、セル幅 160μm、リンク幅 90μm、最小の切断幅は 50μm である。ここでは、アシストガスとして CoCr 合金製ステントと同様に O₂ を使用している。またサンプル表面は、チューブの段階で研削仕上げが施されており、円周方向に研削条痕が観察される。図中の (a) ならび (b) は表面処理における観察箇所を示している。図 1(a) は、セル部の表面であり、良好な切断形状が得られている。図 1(b) は、直線状にカットしたときの切断面である。図より、切断部の裏面における再凝固物の付着が観察される。

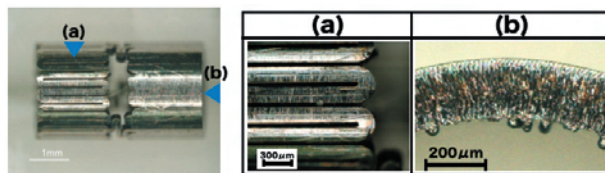


図 1 評価用サンプルの外観

3 実験結果

図 2 は、エッチング液にサンプルを浸漬し、処理時間を変化させたときのレーザ切断面を示したものである。図から明らかなように、5 分間エッチングを行った切断面は、酸化膜の残留が顕著であり、ほとんど除去されていない。エッチング時

* トーヨーエイテック株式会社

間が長くなるにしたがって、酸化膜は除去され、母材表面が観察される。20 分間エッチングを行った場合は、酸化膜がほぼ除去された。また、処理面には 5 分、10 分では見られなかった黒色の点状のものが観察される。

図 3 は、図 2 で示したエッチング面（処理時間 20min.）の SEM 像である。図 2 においてエッチング面に発生していた黒色の点状のものは小孔であることが分かる。これは化学エッチング工程で局所的に腐食が進行したと考えられる。

図 4 は、図 2 のエッチング面に対して電解研磨を行ったときの処理面である。なお研磨時間は 15 分間とした。図より、酸化物の残留が顕著である 5 分間エッチングしたサンプルにおいては、エッチングにより露出した母材部分のみが研磨される。10 分間エッチングした場合は、研磨面の面積が増えるが、部分的に酸化物が残留しており、品質としても不十分である。20 分間エッチングしたサンプルでは、酸化物がほとんど除去されていることから、全体的に電解研磨が施されている。しかしながら、エッチング処理において発生した小孔が研磨面にも残留することから、研磨品質としては十分ではなかった。

図 5 は、電解研磨後のセル部近傍の表面状態を示したものである。なお研磨時間は 15 分間である。エッチング時間が 5 分間のサンプルの場合、明確な輪郭線が観察される。これは、5 分間のエッチング処理における切断面に酸化膜が多く残っていることから、研磨がほとんど行われておらず、レーザー切断時の形状精度がほぼ維持されているためである。一方、表面においては比較的良好な光沢面が生成されている。10 分間エッチングを行ったサンプルの場合は、輪郭線において凹凸が顕著である。これは、図 2 から明らかなように酸化膜の一部が残留しており、これがエッチングにおける“マスク”として機能した結果、場所によって研磨の不均一が生じたためである。20 分間処理したサンプルについては、ほぼ酸化膜が除去されているが、部分的に輪郭線上で凹凸が観察される。

以上のように、エッチング時間を長くすると、酸化物を除去できる一方、研磨しろまで除去されることから研磨後の形状精度を維持することが非常に困難となる。

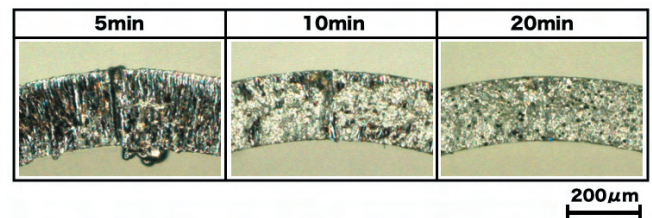


図 2 レーザ切断面に対する化学エッチング処理

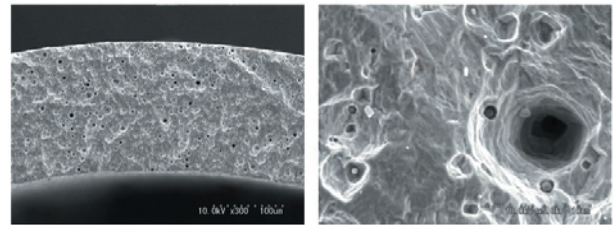


図 3 エッチング後 (20min) のレーザ切断面の SEM 像

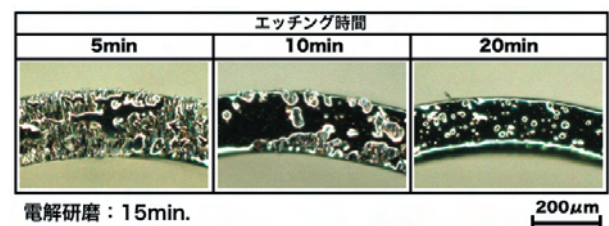


図 4 電解研磨後のレーザ切断面

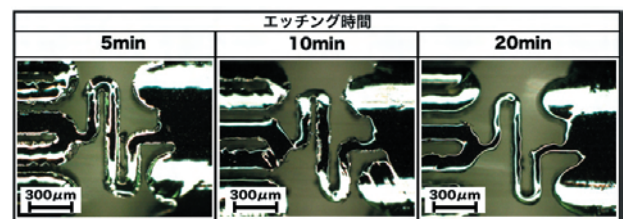


図 5 電解研磨後のセル部近傍の表面状態

4 まとめ

NiTi 合金チューブに対してレーザー加工を行ったときの酸化膜の除去について検討した。その結果、化学エッチング処理により、酸化膜の除去は可能であった。しかしながら、処理時間が長くなるにしたがい、エッチング面には局所的に小孔が発生し、電解研磨後も残留した。また、酸化膜の除去が不完全な場合は、研磨後の形状精度に大きく影響する。今後、酸化膜の除去工程においては、化学エッチング処理に加えて、機械的な除去方法ならびに酸化膜を抑制するためのレーザー加工条件についても検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 角田方衛ほか：" 金属系バイオマテリアルの基礎と応用 " 株式会社アイピーシー（2000）p.491-495
- 2) 窪田真一郎ほか：ステント開発におけるテクノロジー，精密工学会誌，73，5(2007)，515-519