

2007년 2월
석사학위논문

*Ni-Ti*계 합금 튜브의 레이저 정밀가공
특성에 미치는 공정조건의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 정 수

*Ni-Ti*계 합금 튜브의 레이저 정밀가공
특성에 미치는 공정조건의 영향

*Effect of Working Parameters on Laser-Cutting
Characteristics of Ni-Ti Based Alloy Tubes*

2007년 2월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 정 수

*Ni-Ti*계 합금 튜브의 레이저 정밀가공 특성에 미치는 공정조건의 영향

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2006년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 정 수

박정수의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 백승남 (인)

위원 조선대학교 교수 강조원 (인)

위원 조선대학교 교수 장우양 (인)

2006년 11월

조선대학교 대학원

목 차

<i>List of Tables</i>	I
<i>List of Figures</i>	I
<i>Abstract</i>	V
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. Ni-Ti계 합금	3
2. 1. 1. 상태도	3
2. 1. 2. 결정구조 및 마르텐사이트 변태	6
2. 1. 3. 형상기억효과 및 초탄성	9
2. 2. 스텐트	13
2. 2. 1. 금속성 스텐트의 분류	13
2. 2. 2. 자기확장형 스텐트의 확장	17
2. 3. 레이저	20
2. 3. 1. 레이저의 역사 및 활용분야	20
2. 3. 2. 레이저의 발진의 원리 및 종류	22
제 3 장 실험 방법	26
3. 1. 레이저 가공기를 이용한 스텐트의 가공	26
3. 2. 미세조직 관찰	30
3. 3. 변태온도 측정	30

3. 4. 열처리	31
3. 5. 압축실험	32
3. 6. 전해연마	32
제 4 장 결과 및 고찰	33
4. 1. 레이저로 절단된 스텐트의 품질 평가	33
4. 2. 출력 및 이송속도에 따른 변태특성	47
4. 3. 열처리에 의한 변태특성	57
4. 4. 열처리 온도에 따른 압축거동	63
4. 4. 전해연마	66
제 5 장 결 론	72
참 고 문 헌	74
부 록	77

List of Table

<i>Table 2. 1.</i> Precipitates in binary Ni-Ti alloy	5
<i>Table 2. 2.</i> Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy	8
<i>Table 2. 3.</i> Non-ferrous alloys exhibiting perfect shape memory effect and superelasticity	10
<i>Table 2. 4.</i> Commercially available lasers and their industrial applications	21
<i>Table 3. 1.</i> Conditions of laser-cutting	27
<i>Table 3. 2.</i> Change in transformation temperature with power and travel speed	50

List of Figures

<i>Fig. 2. 1.</i> Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system	4
<i>Fig. 2. 2.</i> Crystal structure of β_2 type structure(β_2 parent phase)	7
<i>Fig. 2. 3.</i> Schematic diagram representing the region of shape memory effect and superelasticity in temperature-stress coordinates; (A) represents the critical stress for the case of a high critical stress and (B) represents the critical stress for a low critical stress	12
<i>Fig. 2. 4.</i> Overview of materials used in stent manufacture	14
<i>Fig. 2. 5.</i> Overview of stent forms	15
<i>Fig. 2. 6.</i> Overview of stent fabrication	16
<i>Fig. 2. 7.</i> Expanding a small tube	18
<i>Fig. 2. 8.</i> Expanding a big tube	19
<i>Fig. 2. 9.</i> Using an intermediate tubing size	20

Fig. 2. 10.	Energy level and light absorption and radiation	24
Fig. 2. 11.	Schematic set-up of continuous wave CO ₂ laser; (a) The major constituents of the machine, (b) initial stage of energy pumping, (c) excitation and de-excitation and de-excitation of the atoms in the medium leading to emission of laser and (d) stimulated emission and formation of laser beam	25
Fig. 3. 1.	Picture of (a) laser machine and (b) layout	28
Fig. 3. 2.	Laser cutting; (a) CNC program and (b) pattern drawing	29
Fig. 3. 3.	The drawing of expanding stent jig	31
Fig. 4. 1.	Cutting characteristics with travel speed at 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.	35
Fig. 4. 2.	Cutting characteristics with travel speed at 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.	36
Fig. 4. 3.	Cutting characteristics with travel speed at 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.	37
Fig. 4. 4.	Change in laser-cutting width with power and travel speed	38
Fig. 4. 5.	FESEM image of tubes slotted with travel speed at 13W (A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	40
Fig. 4. 6.	FESEM image of tubes slotted with travel speed at 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	41
Fig. 4. 7.	FESEM image of tubes slotted with travel speed at 14W (A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	42
Fig. 4. 8.	FESEM image of tubes slotted with travel speed at 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	43

Fig. 4. 9. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 15W(A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	45
Fig. 4. 10. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	45
Fig. 4. 11. Energy dispersive X-ray spectrum of cutting plane at 14W and 2mm/sec	46
Fig. 4. 12. DSC thermograms of the Ni-Ti tube.	49
Fig. 4. 13. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	51
Fig. 4. 14. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	52
Fig. 4. 15. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	53
Fig. 4. 16. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	54
Fig. 4. 17. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	55
Fig. 4. 18. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec	56
Fig. 4. 19. DSC thermograms of the forward transformation of stent with annealing temperature(14W and 2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C ×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min	58
Fig. 4. 20. DSC thermograms of the reverse transformation of stent with annealing temperature(14W and 2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C ×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min	59

Fig. 4. 21. Lattice change associated with the R-phase transition; (a) the B2 type parent phase and (b) the R-phase	60
Fig. 4. 22. DSC thermogram of the forward transformation of extending stent with annealing temperature(14W-2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C X30min, (c) 500°C X30min and (d) 600°C X30min	61
Fig. 4. 23. DSC thermogram of the reverse transformation of extending stent with annealing temperature(14W-2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C X30min, (c) 500°C X30min and (d) 600°C X30min	62
Fig. 4. 24. Force-Displacement curve of expanding stent with annealing at $A_f + 5^\circ\text{C}$; (a) as-slotted, (b) 400°C×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min	64
Fig. 4. 25. Force-Displacement curve of expanding stent with annealing at $A_f + 10^\circ\text{C}$; (a) as-slotted, (b) 400°C×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min	65
Fig. 4. 26. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 10°C for 10sec; (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V	68
Fig. 4. 27. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 20°C for 10sec; (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V	69
Fig. 4. 28. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 30°C for 10sec; (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V	70
Fig. 4. 29. Photographs of extending stent; (a) as-slotted, (b) 3.5mm, (c) 5.0 mm and (d) 8.0mm	71

Abstract

Effect of Working Parameters on Laser-Cutting Characteristics of Ni-Ti based Alloy Tubes

By Park Jeong-Su

Advisor : Prof. Jang Woo-Yang Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The effect of working parameters such as laser power and travel speed on the laser-cutting characteristics of Ni-Ti based alloy tubes have been investigated. The transformation characteristics and pseudoelasticity of slotted tube also have been studied. The results obtained are as follows;

(1) The cutting quality of tube depends on laser power and travel speed; Ni-Ti tube is not cut completely and slotted parts are not separated at 13W due to lower energy density even though lower travel speed. However, the tube can be cut completely and then slotted parts can be separated at 14W. In the case of laser power of 15W, the tube can be cut completely but the tube slotted by laser is deformed because of higher laser power than 13W and 14W.

(2) The slotted width of tube by laser cutting is about 25 ~ 40 μm . The width is decreased with increasing laser power or travel speed; the width is 27 ~ 32 μm at 13W, 29 ~ 36 μm at 14W and 30 ~ 39 μm at 15W, respectively.

(3) Transformation temperature of slotted tube is shifted to lower temperature, compared with that of as-received tube and the temperature drop

is increased with and increasing laser power and decreasing travel speed.

(4) The slotted tube is annealed at different temperatures in order to remove to internal stress induced during laser cutting and then expanding slotted tube, the annealing condition of $500^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ is suitable for expanding slotted tube.

(5) Slotted Ni-Ti tubes(OD: 3.2mm WT: 200 μm) is electro-polished by using a mixture of $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ solutions at temperature range of 10 to 30°C and at voltages of 10 to 25V for 10sec. Mirror plane without pits and orange peel can be obtained at the electric power of 20V and electrolyte temperature of 20°C .

제 1 장 서 론

최근 노인 인구가 증가함에 따라 손상받은 장기의 기능을 일부나마 회복시키거나 장기의 기능을 대체할 수 있는 생체재료 개발에 대한 많은 관심이 집중되고 있다.

초창기 스텐트(stent)는 시술부위를 절개하여야만 시술이 가능하였고 또한 시간이 지나면 그물망 사이로 조직이 차 들어와 시술부위가 막히면 외과적 수술에 의해서만 교환 또는 제거가 가능하였다.

그러나 수년전부터 Ni-Ti-X계 형상기억합금으로 제조된 자기 확장형 스텐트가 개발된 이후에는 외과적 수술에 의하지 않고서도 내시경을 이용하여 원하는 부위의 시술이 가능하게 되었으며 이의 제거도 가능하다.

또한 최근에는 스텐트 위에 항암제 등의 약제를 함유한 폴리우레탄 또는 실리콘 등을 코팅한 스텐트를 개발하여 약물이 몸 안에서 몇 개월씩 지속적으로 분출돼 특정질환을 치료할 수 있는 약물 전달기술을 이용하고 있다¹⁾.

현재까지 개발된 Ni-Ti-X계 스텐트의 대부분은 미세한 Ni-Ti-X계 합금 와이어를 그물망의 형태로 엮거나 또는 welding하여 제작하기 때문²⁾에 인체 내에 들어가서 견고하게 파이프 모양을 유지할 수 없을 뿐더러 스텐트 위에 코팅을 어렵게 하는 단점이 있다.

따라서 이러한 그물망 형태의 자기 확장형 Ni-Ti-X계 스텐트의 단점을 개선하기 위하여 미국(Nitinol Device & Components사) 및 독일(Forschungs-zentrum Karlsruhe GmbH) 등의 선도기업에서는 두께가 매우 얇고(≒200) 지름이 0.5~10mm 인 Ni-Ti계 튜브를 레이저로 정밀 가공하거나 포토�칭하여 스텐트를 제작하여 고부가가치의 담도 스텐트(Biliary stent)를 판매하고 있으며 국내에서는 이를 전량 수입하고 있는 실정이다.

그러나 Ni-Ti계 합금튜브를 레이저로 정밀 가공하여 스텐트로 제작하기 위해서는 레이저 가공기술, 스텐트의 형상 설계기술 및 형상기억처리 및 전해연마 기술에

대한 기반 기술이 필요하다.

즉, 레이저 절단 및 트리밍의 경우 시편 두께가 수십~수백 μm 단위가 되면 레이저 가공 또는 트리밍의 처리할 수 있는 펄스형 또는 연속형 레이저원의 선택, 이송 속도, 출력 및 주사율 등의 공정 변수의 확립이 필요하다.

또한, 가공된 스텐트가 의탄성에 의해 체내에서 적당한 회복응력을 나타내기 위해서는 합금의 조성 및 트리밍처리뿐만 아니라 (즉, 직경 또는 튜브 두께에 따른) 스텐트의 설계(절단 또는 트리밍 모양) 절단 또한 대단히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 532nm파장대의 Nd:YAG 레이저를 이용하여 Ni-Ti계 합금 튜브의 레이저 정밀가공 특성에 미치는 공정조건의 영향을 조사하였으며 출력과 이송속도를 변수로 하여 미세조직, 변태온도, 열처리, 스텐트 확장 후 압축거동 및 전해연마 조건 등에 대하여 연구하였다.

제 2 장 이론적 배경

2. 1. Ni-Ti계 합금

2. 1. 1. 상태도

Ni-Ti계 형상기억합금은 비확산형 변태인 B2→B19' 변태, B2→R→B19' 변태 또는 B2→B19→B19' 변태에 의해 형상기억효과 또는 초탄성효과를 나타낸다^{3~8)}. 그러나 금속간 화합물로 이루어진 Ni-Ti계 합금에서는 많은 종류의 금속간 화합물이 존재하며 이들 금속간 화합물의 출현 및 소멸은 확산형 변태기구에 따른다.

Ni-Ti계 합금에서 마르텐사이트변태가 최초로 발견된 때는 1961년으로 Prude와 Parr가 “ π 상”으로 불리는 NiTi(Hexagonal) 변태조직을 관찰하였다. 그리고 1971년에 Wasilewski는 X-선 회절과 EPMA를 이용하여 “X 상”인 Ti_2Ni_3 조직을 발견하였다⁹⁾.

Fig. 2. 1의 Ni-Ti계 합금 상태도를 보면 Ti이 풍부한 쪽의 Ti-Ni 경계선은 거의 수직에 가까운 형태로 보이고 Ni이 풍부한 쪽의 경계선은 온도가 낮아질수록 크게 감소하여 온도가 600°C에 이르면 용해도는 무시할 정도로 작아진다. 확산형 변태는 $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ 의 순서로 진행되며 Ti_3Ni_4 와 Ti_2Ni_3 는 중간상이고 $TiNi_3$ 는 평형상이다⁹⁾. TiNi는 B2(CsCl) 형태의 규칙구조, Ti_2Ni 는 Fd3m 그룹에 속하는 입방체(Cubic), $TiNi_3$ 는 DO_{24} (Hexagonal) 형태의 규칙구조이다. Ti_3Ni_4 는 R3 그룹에 속하는 능면체(Rhombohedral)이며 형상기억과 관련하여 매우 중요한 상이다.

Table 2. 1은 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들의 특성을 나타낸 것이다. 즉, Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들은 주로 TiNi, Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$ 및 Ti_2Ni 금속간 화합물들로서 등원자 조성인 TiNi 이외에 결정구조가 서로 다른 Ni 과잉 및 Ti 과잉 석출물들이 존재한다.

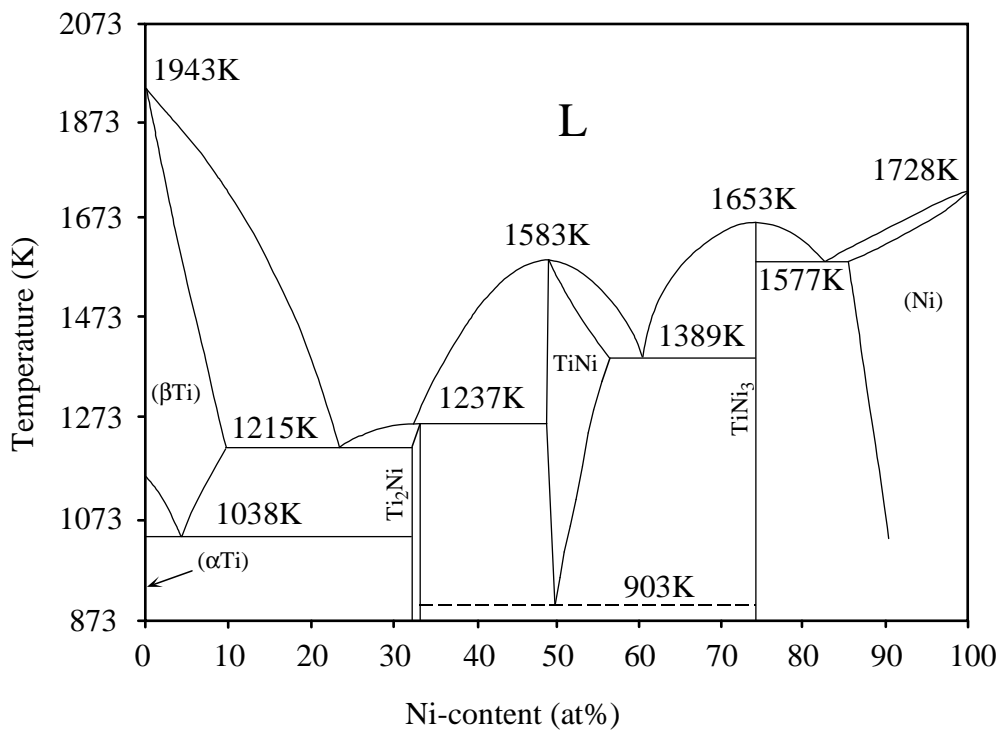


Fig. 2. 1. Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system¹⁰⁾.

Table 2. 1. Precipitates in binary Ni–Ti alloy⁹⁾

	Crystal structure	Spacing Group	Lattice parameter	Orientation relationship between precipitates and B2
TiNi	B2 (CsCl type)		a=0.3015nm	
Ti ₃ Ni ₄	Rhombohedral	R3	a=0.67nm, a=113.8°	V1 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-321] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2} V2 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-312] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni ₃	Orthorhombic (lower temp.)	Bbmm	a=0.4398nm b=0.4370nm c=1.3544nm	[501] _{Ti₂Ni₃} [111] _{B2}
	Tetragonal (higher temp.)	I4/mmm	a=0.3095nm c=1.3585nm	
TiNi ₃	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	a=0.51nm c=0.831nm	(0001) _{TiNi₃} (110) _{B2} [10-10] _{TiNi₃} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni	Cubic	Fd3m	a=1.1278nm	(440) _{Ti₂Ni} (110) _{B2}

2. 1. 2. 결정구조 및 마르텐사이트 변태

대부분 형상기억합금은 모상이 bcc 구조인 하부격자 즉 규칙격자 구조를 가진다. 합금의 모상이 bcc 구조의 규칙격자를 가지며 전자/원자 비율이 1.5에 근접하면 β 상 합금으로 분류된다.

대부분 β 상 합금은 규칙격자 또는 조성비에 따라 분류되며, Ti-Ni계 합금의 경우 50:50의 조성비를 갖는 CsCl 형인 B2 규칙격자인 β_2 상으로 정의되고 결정구조는 **Fig. 2. 2**에 나타내었다.

Ni-Ti계 합금에서 나타나는 마르텐사이트 변태에는 3가지 종류가 있다¹¹⁻¹³).

- (i) B2→B19' 마르텐사이트 변태
- (ii) B2→R→B19' 마르텐사이트 변태
- (iii) B2→B19→B19' 마르텐사이트 변태

1) B19' 마르텐사이트의 결정구조

- Ni-Ti계 합금을 용체화처리 후에 급랭시키면 단사정계(Monoclinic)의 B19' 마르텐사이트가 나타나며, Otsuka, Hehmann과 Sandrock, Micheal과 Sinclair, 그리고 Kudoh 등이 회절실험과 최소제곱법을 사용하여 분석한 결정학적 특성은 **Table 2. 2**와 같다.

2) B19 마르텐사이트 결정구조

- 사방정계(Orthorhombic)이고 구조가 단순하며 Au-47.5Cd 합금의 g'_2 마르텐사이트와 동일하다.
- 49.5Ti-40.5Ni-10Cu 합금에서 Saburi가 측정한 모상의 격자 길이는 0.3030 nm, 마르텐사이트의 격자상수($a_0 \times b_0 \times c_0$)는 0.2881nm \times 0.4279nm \times 0.4514 nm이다.

3) R-상의 결정구조

- NiTi 합금에서 B2상이 B19'상으로 마르텐사이트 변태되기 전에 중간 단계에서 R 상으로 변태된다.

- R-상의 마르텐사이트 변태는 Ti-50Ni 합금에서 수%의 Ni이 Fe 또는 Al 원자로 치환될 때, Ni이 풍부한 Ti-Ni 합금이 400°C 정도의 적당한 온도에서 시효처리 하여 Ti_3Ni_4 상이 석출할 때 Ni-Ti계 합금을 냉간가공한 후 열처리를 실시하여 전위조직이 재배열될 때 발생한다¹⁴⁾.

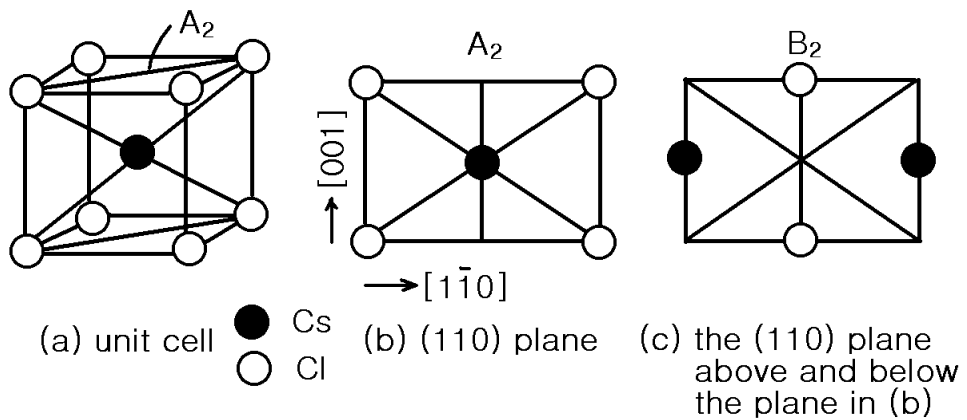


Fig. 2. 2. Crystal structure of β_2 type structure(β_2 parent phase)¹⁵⁾.

Table 2. 2. Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy¹¹⁾

		OSS	HS	MS	KTSO
Lattice parameter	a(nm)	0.2889	0.2883	0.2885	0.2898
	b(nm)	0.4120	0.4117	0.4120	0.4108
	c(nm)	0.4623	0.4623	0.4622	0.4646
β (°)		96.8	96.8	96.8	97.78
V (nm ³)		0.05463	0.05449	0.05455	0.05479
atoms (ea/cell)		4	4	4	4
space group		P2/c	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m

2. 1. 3. 형상기억효과 및 초탄성

형상기억효과 기구를 간단히 정리하면 다음과 같다¹⁶⁾.

- (1) M_s 이하로 냉각하면 모상에서 마르텐사이트 변태 및 자기조정(self accommodation)
- (2) 응력에 의해 변형하면 베리언트의 합체(coalescence)나 전환(conversion)
- (3) A_s 이상의 온도로 가열하면 마르텐사이트에서 모상으로 역변태에 의한 형상 회복

형상기억효과는 다음과 같은 기구에 의해 발현한다. 단결정 모상을 M_f 이하의 온도로 냉각할 때 12개의 상응하는 면들로부터 24개의 정벽면 베리언트(habit plane variant)를 갖게 되며 이 때 형상변형에너지를 가장 작게 하는 방법으로 배열하게 되는 자기조정배열을 하며 시편의 형상은 변화하지 않는다. 이러한 상응하는 베리언트들은 외부에서 변형하면 쌍정관계를 가지고 이동하는 것을 볼 수 있다. M_f 이하의 온도에서 응력을 가하면 쌍정이나 마르텐사이트간의 계면의 이동을 통하여 가장 용이한 베리언트가 지배적으로 성장함으로써 외형적인 형상 변화를 형성한다. 또한 마르텐사이트 내부에 생성된 쌍정들은 다른 베리언트들과 결정학적으로 근접한 관계에 있기 때문에 쉽게 다른 베리언트들로 쌍정에 의해 변할 수 있다. 가장 변형에 적합한 베리언트가 자기 조정 형태 방향으로의 베리언트 통합 및 재배열에 의해 성장함으로 가해진 변형을 수용하게 된다. 이 때 쌍정 경계들은 작용한 응력에 의해서 이동하게 되며 이 과정에서 회복 가능한 최대 스트레인이 결정되며 응력을 제거해도 변형은 유지된다. 마지막으로 A_f 이상으로 가열하면 원래의 형상으로 되돌아가게 된다.

*Table 2. 3*은 열탄성 마르텐사이트를 나타내는 비철계 형상기억합금의 종류와 특징을 나타낸 것이다¹⁷⁾.

Table 2. 3. Non-ferrous alloys exhibiting perfect shape memory effect and superelasticity¹⁷⁾

Alloy	Composition (at%)	Structure change	Temperature hysteresis(°K)	Ordering	Volume change
Ag-Cd	44~49 Cd	B2→2H	~15	ordered	-0.16
Au-Cd	46.5~48 Cd 49~50 Cd	B2→2H B2→trigonal	~15 ~2	ordered ordered	-0.41 —
Cu-Zn	38.5~41.5 Zn	B2→M9R	~10	ordered	-0.5
Cu-Zn-X (X=Si,Sn,Al,Ga)	a few	B2→M9R	~10	ordered	—
Cu-Al-Ni	28~29 Al, 3.0~4.5 Ni	D0 ₃ →2H D0 ₃ →18R	~35	ordered	-0.30
Cu-Sn	~ 15 Sn	D0 ₃ →2H, 18R	—	ordered	—
Cu-Au-Zn	23~28 Au 45~47 Zn	Heusler→18R	~6	ordered	-0.25
Ni-Al	36~38 Al	B2→3R, 7R	~10	ordered	-0.42
Ti-Ni	49~51 Ni	B2→monoclinic B2→R-phase (monoclinic)	~30 ~2	ordered	-0.34
Ti-Ni-Cu	8~20 Cu	B2→orthorhombic (monoclinic)	4~12	ordered	—
Ti-Pd-Ni	0~40 Ni	B2→orthorhombic	30~50	ordered	—
In-Ti	18~23 Ti	FCC→FCT	~4	disordered	-0.2
In-Cd	4~5 Cd	FCC→FCT	~3	disordered	—
Mn-Cd	5~35 Cu	FCC→FCT	—	disordered	—

한편 대부분의 형상기억합금에서는 가열뿐만 아니라 단순한 응력제거에 의해서도 형상회복이 일어날 수 있다. 재료가 탄성한계 이상으로 변형을 받았음에도 불구하고 응력이 제거되는 즉시 원래의 형상으로 되돌아가는 현상을 초탄성 효과 (Superelasticity effect)^{18~19)}라고 한다. 형상기억효과와 초탄성은 온도와 임계응력에 의존하여 나타나게 되는데 이러한 관계를 **Fig. 2. 3**에 나타내었다²⁰⁾.

초탄성 효과의 변형기구는 다음과 같다. 모상의 냉각시 마르텐사이트로부터 응력유기 마르텐사이트 변태(stress induced martensite)에 의해 응력이 제거되는 즉시 가역적인 역변태에 의해 원래의 형상으로 되돌아간다.

일반적으로 응력유기 마르텐사이트 변태가 일어나면 임계온도와 응력사이의 식 (2. 1)과 같이 Clausius-Clapeyron 관계식²¹⁾을 갖는다.

Fig. 2. 3에서와 같이 초탄성 효과는 A_s 온도 이상에서 나타나며 A_s 온도 이상에서 변형하면 외부의 변형에 의해 모상으로부터 응력유기 마르텐사이트가 생성되거나 이러한 응력유기 마르텐사이트 변형온도에서 열역학적으로 불안정한 상태가 되며 응력을 제거하면 다시 모상으로 역변태하게 된다. 또한 응력유기 마르텐사이트 변태에 필요한 응력을 A_s 온도 이상에서 온도 증가와 함께 직선적으로 증가한다.

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{eq} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\epsilon^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{* P \rightarrow M}}{T_0(\sigma)\epsilon^{P \rightarrow M}} \quad \dots\dots(2. 1)$$

$\Delta S^{P \rightarrow M}$: 변태엔트로피

$\Delta H^{* P \rightarrow M}$: 변태엔탈피

$\epsilon^{P \rightarrow M}$: 변태연성

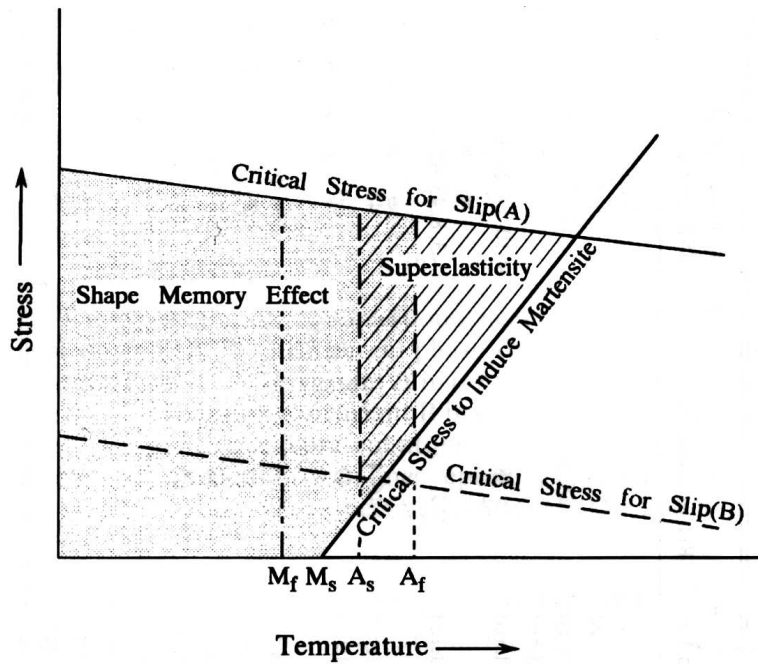


Fig. 2. 3. Schematic diagram representing the region of shape memory effect and superelasticity in temperature–stress coordinates; (A) represents the critical stress for the case of a high critical stress and (B) represents the critical stress for a low critical stress²⁰⁾.

2. 2. 스텐트

2. 2. 1. 금속성 스텐트의 분류

스텐트(stent)란 혈관, 식도, 기도, 장관, 혈관, 요도, 눈의 세관 및 담도 등과 같이 우리 몸 안의 파이프 형태로 된 인체 부위의 막힌 부위를 수출 및 절개하지 않고 확장시키는 튜브형태의 의료용 기구를 말한다.

임플란트 및 의료용으로 사용되는 금속성 재료는 내식성, 내구성 및 생체친화성이 우수하다. **Fig. 2. 4**는 전반적인 스텐트의 제조에 사용되는 재료이다²²⁾.

스텐트를 재료에 따른 분류하면 풍선확장형(BX type: balloon-expandable) 스텐트와 자기확장형(SX type: self-expanding) 스텐트로 구분할 수 있다²²⁾.

BX타입의 스텐트는 스텐트 내부에 원형모양의 풍선을 팽창시킨 스텐트를 팽창시켜 시술하며 재료로는 316L 스테인레스 강, 탄탈륨, 마르텐틱 니티놀, 플레티늄, 합성수지, 니오비움 및 코발트 등의 재료를 사용한다.

형상기억합금을 이용하는 SX타입의 스텐트는 인체에 삽입되기 전까지는 작은 부피로 압축되어 있다가 인체 내에 시술하면 적정온도에서 원래형태로 형상으로 확장된다. SX타입에 사용되는 스텐트 재료는 초탄성 니티놀, 코발트 합금 및 스테인레스강 등이 있다.

스텐트 형태는 Fig. 2. 5에서와 같이 튜브, 와이어, 씨트 및 리본 형태를 갖는다²²⁾. **Fig. 2. 6**은 스텐트를 레이저 절단, 광화학 에칭법, EDM, 워터젯, 블레이딩 및 니팅 등으로 제조방법에 의해 분류²⁶⁾해 놓은 것이다.

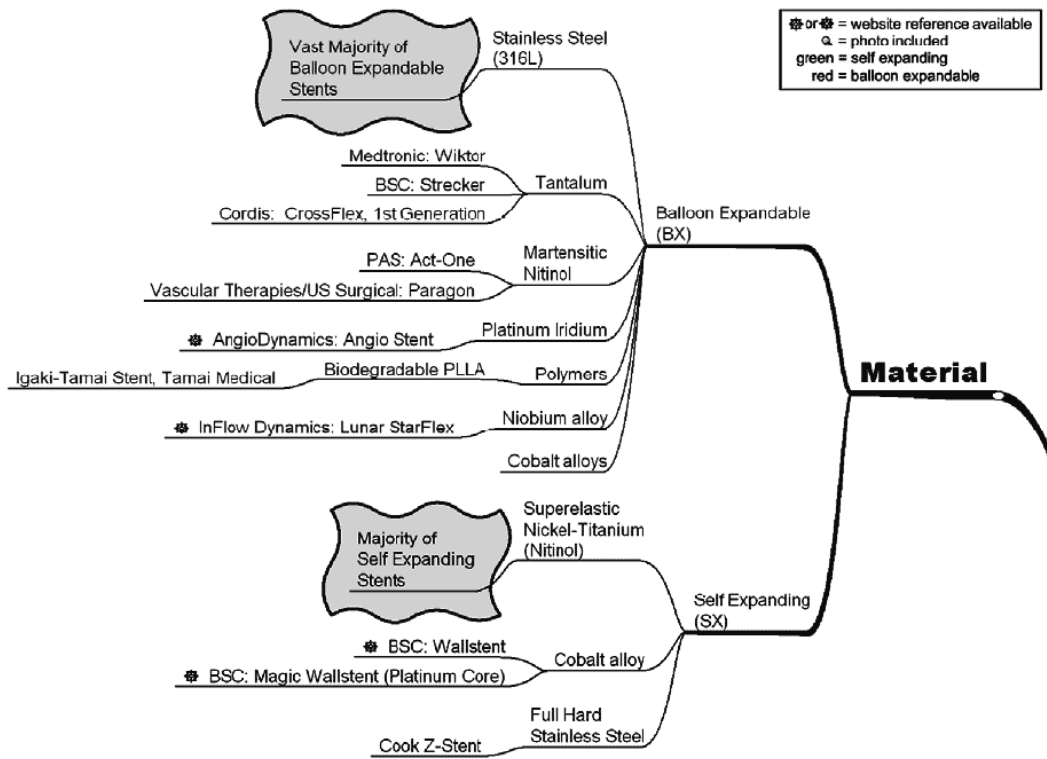


Fig. 2. 4. Overview of materials used in stent manufacture²²⁾.

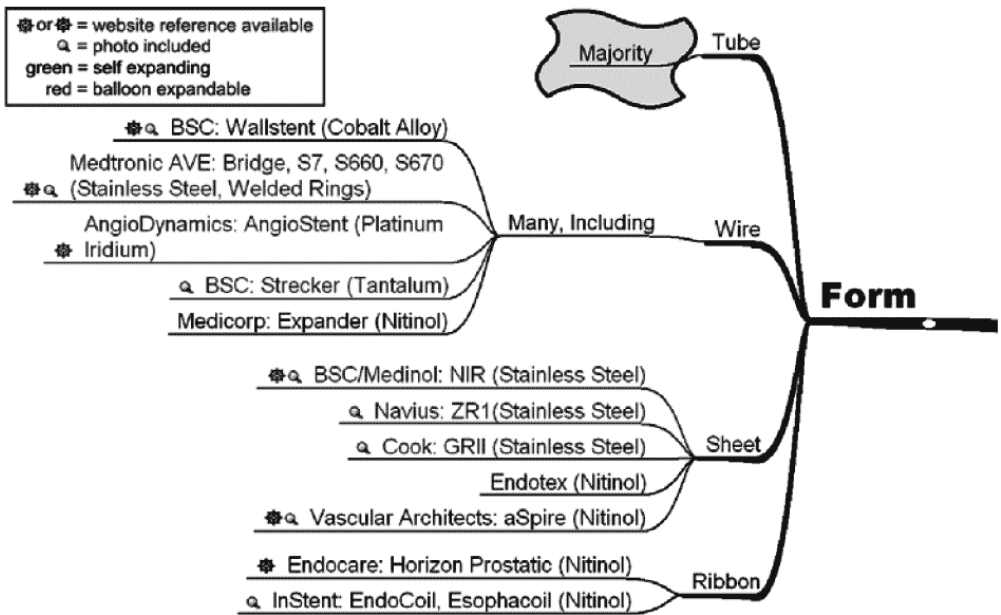


Fig. 2. 5. Overview of stent forms²²⁾.

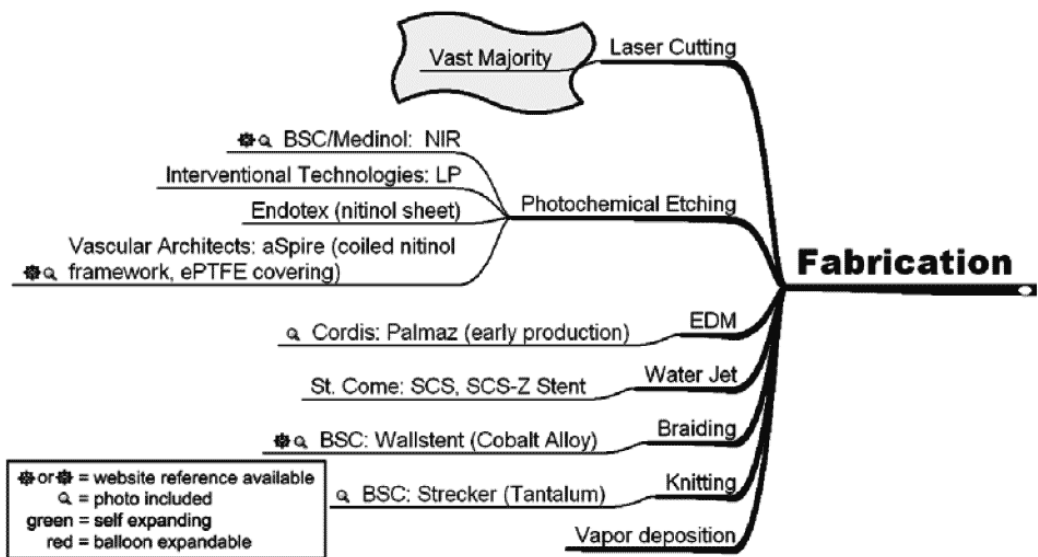


Fig. 2. 6. Overview of stent fabrication²²⁾.

2. 2. 2. 자기확장형 스텐트의 확장

Ni-T계 형상기억합금 스텐트의 확장에 따른 방법은 크기에 따라 소형, 중형 및 대형확장으로 크게 나눌 수 있다²³⁾.

Ni-Ti계 형상기억합금 튜브를 레이저 패턴 가공하여 스텐트를 제조한 후 특정 크기로 확장할 수 있는 지그를 사용하여 열처리 한다.

Fig. 2. 7은 지름이 작은 튜브로부터 스텐트를 제조하는 일련의 공정을 나타낸다. 역변태온도가 체온보다 낮고 직경이 작은 튜브를 원하는 형상으로 레이저 절단한 후 적당한 지그를 사용하여 최종 크기를 확장하여 형상을 고정시키기 위하여 소정의 온도에서 열처리 한다²³⁾. 이 때 필요하다면 확장 및 열처리 공정을 반복하여 원하는 치수의 스텐트의 크기가 되도록 한다.

Fig. 2. 8은 최종적으로 원하는 치수의 스텐트의 지름과 같은 튜브를 사용하며 레이저 가공하여 스텐트를 제조하는 공정²³⁾을 나타낸다. Ni-Ti계 합금 튜브를 가공한 후 스텐트 내외면의 bur를 제거한 후 균질화 및 응력제거 그리고 최종 형상과 원하는 성질을 얻을 수 있도록 소정의 온도에서 열처리한다.

Fig. 2. 9는 중간 크기의 튜브로부터 레이저 절단하여 열처리 및 확장하는 공정²³⁾을 나타낸 것으로서 레이저 절단하여 열처리하는 공정 중에 확장공정이 포함되어 있다.

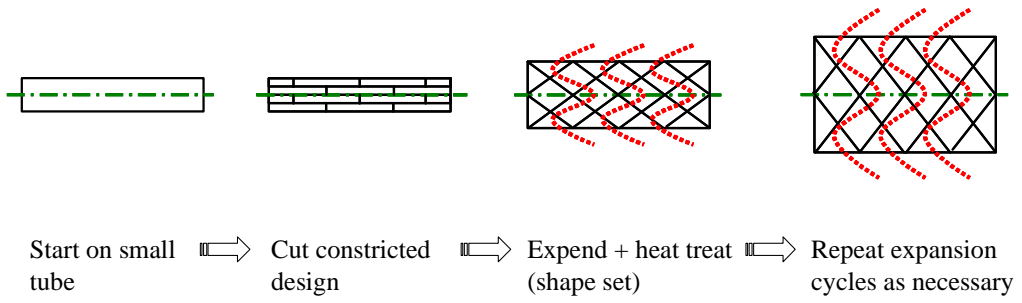


Fig. 2. 7. Expanding a small tube²³⁾.

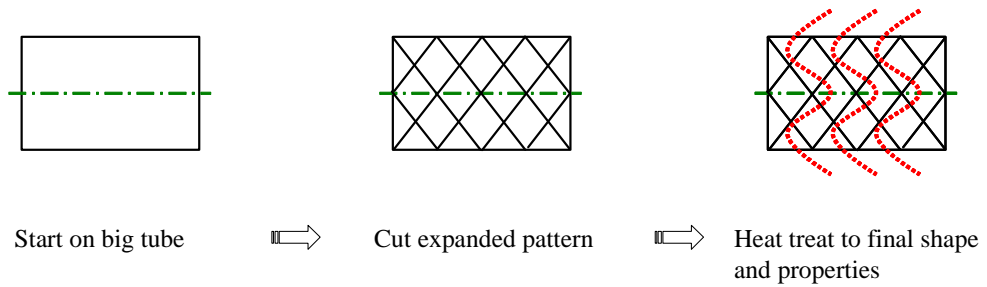


Fig. 2. 8. Expanding a big tube²³⁾.

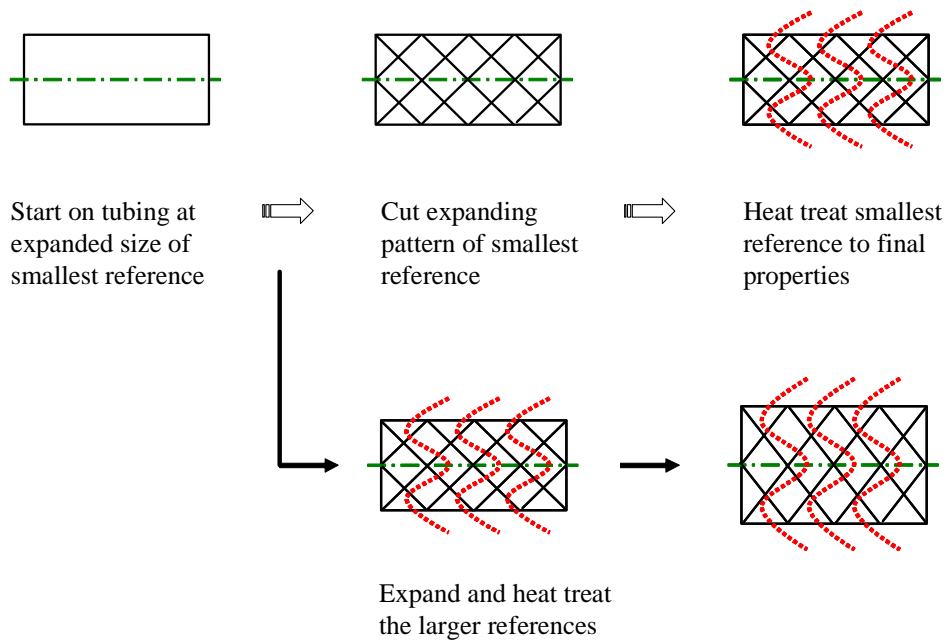


Fig. 2. 9. Using an intermediate tubing size²³⁾.

2. 3. 레이저

2. 3. 1 레이저의 역사 및 활용분야

레이저(LASER)는 ‘Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation’의 첫머리 글자를 나타낸 것으로서 ‘방사의 유도 방출로 빛을 증폭 하는 것’을 의미한다^{24~25)}. 그 성질은 빛과 유사하며 단색광(monochromacity), 지향성(directionality) 고휘도(brightness)로 다른 광원에 비해 응집성(coherence)을 갖는다.

레이저는 **Table 2. 4**와 같이 시대순으로 정리할 수 있다²⁶⁾. 레이저 발전에서의 중요한 유도방출 또는 자극방출의 개념을 포함하여 원자에서의 빛의 흡수와 방출에 대한 이론을 1917년 발표하여 하였으며 레이저 이론에 대한 최초의 정립은 Kopfermann과 Ladenburg에 의해 정립되었다^{27~28)}.

이후, 1960년 휴우즈(Hughes) 항공사의 마이언(Theodore H · Maiman)에 의해 최초의 레이저인 루비 레이저가 처음 발명되었다. 이 레이저는 양 끝에 은을 도금한 직경이 약 1cm 정도의 루비 봉을 플래시 램프의 빛으로 강하게 여기시켜 형광을 관찰할 수 있었다. 이 여기된 빛을 더욱 높혔더니 스펙트럼 폭이 몇 배로 좁아지고 형광선 중 2개의 상대강도가 현저히 증가함을 알게 되었으며 이것이 유도방출에 의한 광증폭을 확인하였다²⁹⁾.

1962년부터 1968년까지는 반도체 레이저, Nd:YAG 레이저, CO₂ 레이저 및 가스 등의 다양한 레이저가 발명되었고, 1970년대 중반에는 절단, 천공, 용접 및 마킹과 같은 산업에서 응용이 되었다. 그리고 1980년부터 현재까지 레이저는 열처리, 클레딩, 합금, 그레징 및 필름인쇄 등의 표면처리에 관련해 널리 쓰이고 있다.

Table 2. 4. Commercially available lasers and their industrial applications²⁶⁾

Laser	Year of discovery	Commercialised since	Application
Ruby	1960	1963	Metrology, medical applications, inorganic material processing
Nd-Glass	1961	1968	Length and velocity measurement
Diode	1962	1965	semiconductor processing, bio-medical applications, welding
He-Ne	1962		Light-pointers, length / velocity measurement, alignment devices
Carbon dioxide	1964	1966	Material processing - cutting / joining, atomic fusion
Nd-YAG	1964	1966	Material processing, joining, analytical technique
Argon ion	1964	1966	Powerful light, medical applications
Dye	1966	1969	Pollution detection, isotope separation
copper	1966	1989	Isotope separation
Excimer	1975	1976	Medical application, material processing, colouring

2. 3. 2. 레이저 발진의 원리 및 종류

물질은 원자로 구성되어 있고 각각 고유의 에너지 준위를 가지고 있다. 원자는 (+)전하를 갖는 원자핵과 (-)전하를 갖고 있는 에너지 준위를 회전하는 전자로 구성되어 있다.

전자가 정상궤도를 돌고 있을 때는 기저상태(ground state)를 유지한다. 외부에서 에너지를 얻어 더 바깥쪽 궤도에서 돌면 여기상태(excited state)에 도달하고, 원자가 높은 에너지 준위로부터 낮은 에너지 준위로 옮길 때 그 차에 해당하는 에너지를 빛으로 방출하게 되는데 그의 관계식은 식(2. 1)에 나타낸 것과 같다. 식(2. 2)는 플랑크(Planck) 상수에 관한 식이다³⁰⁾.

$$v = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (2. 1)$$

$$h = 6.625 \times 10J \cdot \text{sec} \quad (2. 2)$$

h : Plank constant

v : frequency of photon

Fig. 2. 10에서와 같이 임의의 주파수(ν)의 빛을 흡수하여 원자내의 전자 궤도는 E_1 로부터 E_2 로 천이한다. 여기상태의 E_2 의 원자는 외부로부터 주파수의 빛을 받으면 자극을 받아 저준위로의 천이가 일어나는 현상을 유도방출(stimulated emission)이라고 하며 유도 방출은 여기 상태에 있는 원자의 수가 많고 외부로부터 들어오는 광이 강하게 일어난다. 이것이 레이저 작용의 기본 과정이다.

Fig. 2. 11은 레이저 발진원리를 나타낸 것이다. 레이저의 발진은 외부에서 여기하기 위한 여기매체(Pumping source)와 공진기(Resonator)등이 필요하다. 일반적으로 공진기는 2개의 반사경으로 구성된 Fabry-Perot 간섭계가 사용된다. 이것은 레

이저 매질을 중심으로 양 끝에 반사경을 부착시킨 것으로 평면형과 구면형이 있으며 보통 구면형의 거울은 반사율이 크기 때문에 고반사거울이라 한다. 또한 출력측의 거울은 출력결합거울(Output Coupler)한다.

레이저는 매질(Laser medium)에 따라 고체레이저, 기체레이저, 반도체 레이저 및 기타 레이저로 4가지로 분류할 수 있다²⁵⁾.

첫 번째, 고체레이저는 고체상태의 매질을 사용하며 대부분 광펌핑에 의한 여기 방식을 사용한다. 그 종류는 루비레이저, Nd:YAG(Yttrium Aluminum garnet: $Y_3Al_5O_{12}$) 레이저 및 Nd:유리(Nd-glass) 레이저가 있다.

두 번째, 기체레이저는 능동매질로 기체상태의 물질을 사용하며, 헬륨 네온(He-Ne) 레이저, 탄산가스 레이저, 질소가스 레이저, 알콘이온 레이저 및 헬륨 카드뮴(He-Cd) 레이저 및 구리 증기 레이저가 있다.

세 번째, 반도체레이저는 능동매질이 반도체로서 접점(junction)레이저 또는 주입(injection) 레이저라고도 한다. 이 레이저는 출력이 약하여 재료가공에서는 사용하지 않는다. 그러나 크기가 매우 작고 간편해서 광통신 또는 광전자기구에 중요한 용도로 사용되고 있다.

마지막으로 기타레이저는 색소 레이저, 자유전자(free-electron) 레이저, 엑시머 레이저 및 화학 레이저 등이 사용되고 있다.

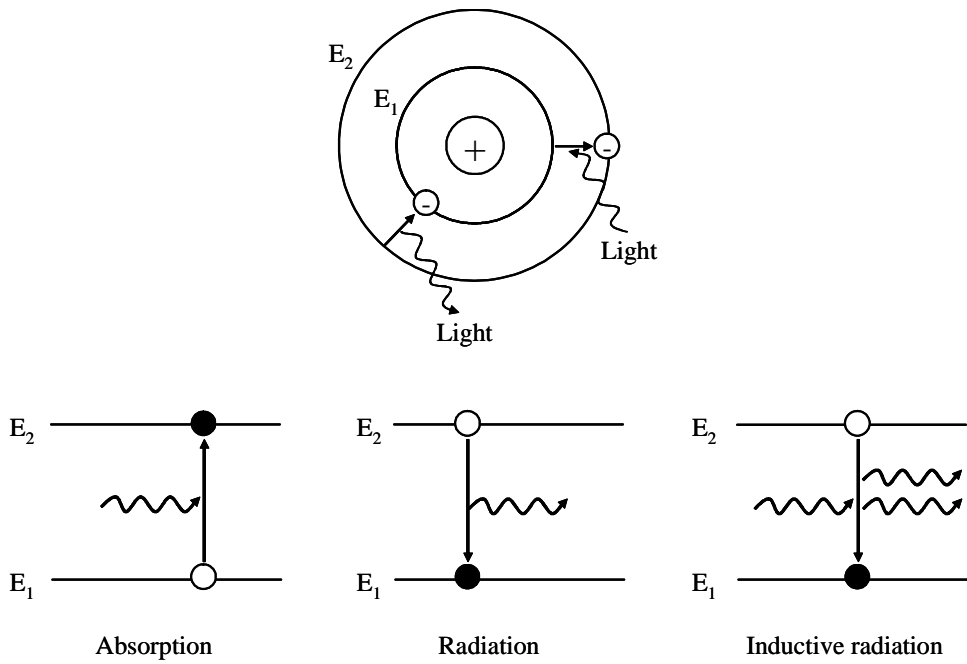


Fig. 2. 10. Energy level and light absorption and radiation^{24~25)}.

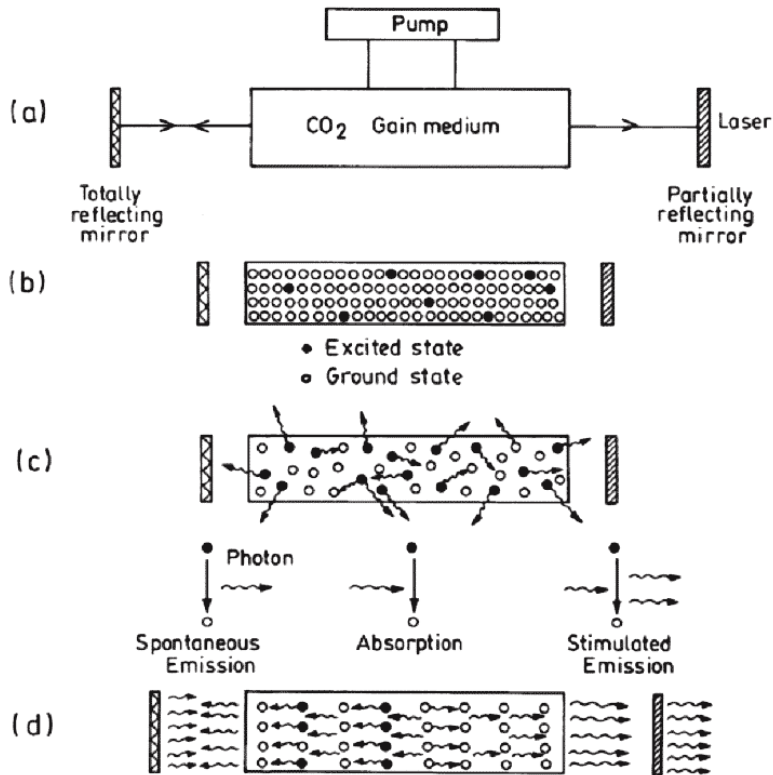


Fig. 2. 11. Schematic set-up of continuous wave CO₂ laser; (a) The major constituents of the machine, (b) initial stage of energy pumping, (c) excitation and de-excitation and de-excitation of the atoms in the medium leading to emission of laser and (d) stimulated emission and formation of laser beam³¹⁾.

제 3 장 실험방법

3. 1. 레이저 가공기를 이용한 스텐트의 가공

Fig. 3. 1(a)은 본 실험에서 사용된 레이저 가공기이며 **Fig. 3. 1(b)**는 레이저 가공기를 간단히 도해한 것이다. 레이저 가공기의 구성은 발진기, 익스텐더, 편홀, 반사경, 렌즈부, 노즐, 스테이지 및 냉각장치 등으로 구성되어 있다.

스테이지는 X축, Y축, Z축 및 W축의 이송이 가능한 4축의 무진동 스테이지와 Power Automation사의 Power Plus CNC를 사용하였으며 25 μ m 초침스포트(Spot) 크기의 정밀가공용 레이저를 사용하였다. 레이저 소스는 532nm파장대의 Nd:YAG 레이저를 사용하였으며 13W, 14W 및 15W의 출력과 1, 2, 3 및 4mm/sec의 이송속도를 변수로 었며 보조 가스는 10bar의 Ar가스를 사용하였다.

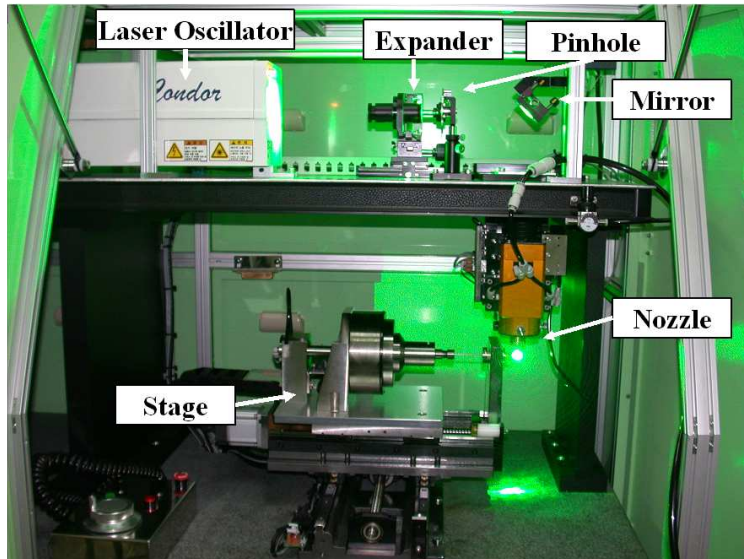
레이저 가공기는 CNC프로그래밍에 의해 제어된다. CNC는 프로그램은 수치 및 좌표 제어가 가능하여 생산 자동화의 한분야로 자리 잡고 있다^{32~36}. 그리고 CNC 프로그래밍에 G-코드가 사용되며 블록의 개념으로 가공 진행순서의 의미를 가진 값으로 정의 내릴 수 있다.

G-코드의 명령기능은 G00부터 G99까지 있으며 각 코드마다 각각의 의미들을 가지고 있으며 G-코트에는 One-short 코드와 Modal 코드 두 가지 종류가 있다. One-short 코드는 지령된 한 블록 내에서만 유효하고 다음 블록에는 유효하지 않으며 Modal 코드는 한번 지령이 되면 같은 성분의 G-코드가 나오기 전까지는 계속해서 다음 블록들까지도 그 의미가 유효하다는 개념을 가지고 있다.

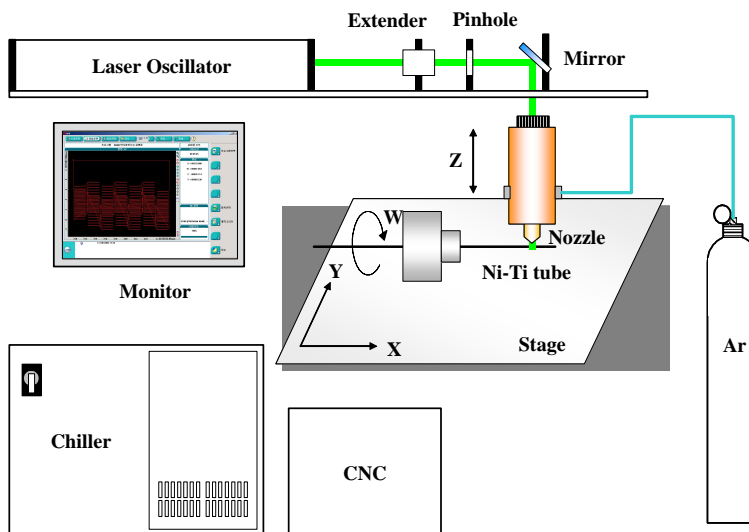
외경 2.187mm 및 두께 230 μ m를 갖는 Ni-Ti계 합금 튜브를 사용하였으며 Ni-Ti계 합금 튜브는 **Table 3. 1**의 공정조건으로 가공하였다. **Fig 3. 2(a)**는 실제 사용했던 Power Automation사의 CNC 프로그램의 시뮬레이션 화면이며 **Fig. 3. 2(b)**는 본 실험에서 사용된 스텐트의 도면이다.

Table 3. 1. Conditions of laser-cutting

Laser type	Nd:YAG
Wavelength	532nm
Spot size	25 μ m
Pulse mode	Normal puls
Beam pointing stability	40 μ rad
Beam Divergence	6.0mrad
Beam Quality(M ²)	8
Frequency	5KHz
Assist gas	Ar
Gas pressure	10bar
Power	13~15W
Travel speed	1~4mm/sec

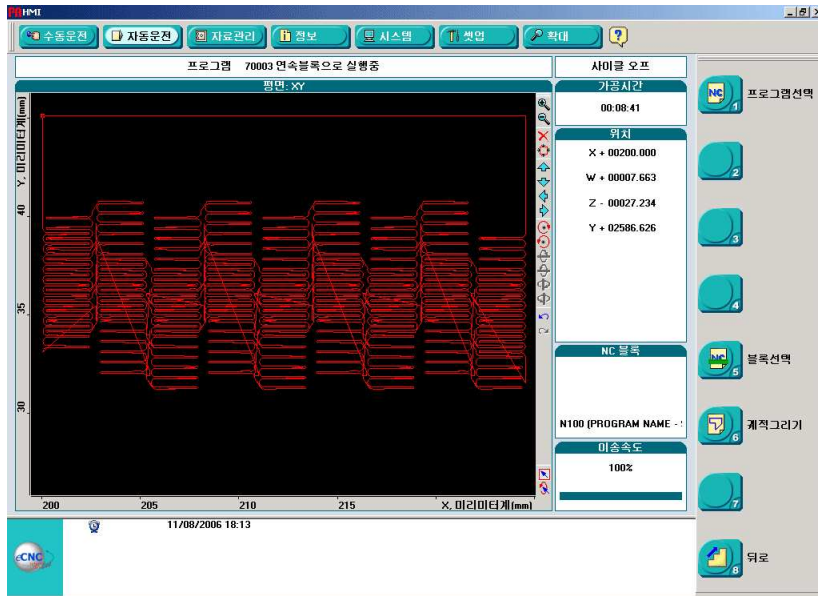


(a)

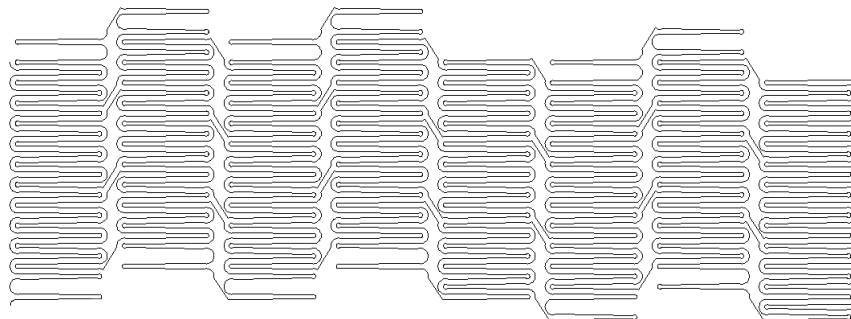


(b)

Fig. 3. 1. Picture of (a) laser machine and (b) layout.



(a)



(b)

Fig. 3. 2. Laser cutting; (a) CNC program and (b) pattern drawing.

3. 2. 미세조직 관찰

출력 13W, 14W 및 15W와 이송속도 1, 2, 3 및 4mm/sec로 레이저 가공된 스텐트의 표면, 열영향부, 절단면 및 페턴의 가공상태 등을 조사하였으며 광학현미경 및 전계주사전자현미경(FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 광학에서 볼 수 없었던 표면부와 레이저로 절단된 면을 관찰하였으며 가공품질이 가장 양호한 스텐트를 선택하여 절단면을 EDS분석하였다.

3. 3. 변태온도 측정

출력과 이송속도에 따른 변태를 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC: TA 2920)를 이용하여 가열·냉각에 따른 열분석 곡선을 구하였다. 또한 불활성 가스인 Ar 분위기에서 400°C, 500°C 및 600°C로 열처리한 튜브와 출력 13W, 14W 및 15W와 이송속도 1, 2, 3 및 4 mm/sec의 에서 가공된 스텐트를 열분석 곡선을 구하였다.

그리고 400°C, 500°C 및 600°C에 열처리한 출력 14W와 이송속도 2mm/sec에서 가공된 스텐트를 500°C에서 10분씩 2회 열처리하여 열분석 곡선을 구하였다. 시편은 15mg의 무게를 갖도록 일정하게 시편을 준비하여 -80°C ~ 100°C 온도구간에서 10°C/min의 속도로 가열·냉각하여 가열·냉각에 따른 열분석 곡선을 얻었으며 이로 부터 M_s , M_f , R_s , R_f , A_s 및 A_f 온도 등을 구하였다.

3. 4. 열처리

레이저 가공전 튜브와 출력 14W 및 이송속도 2mm/sec로 레이저 가공된 스텐트를 400℃, 500℃ 및 600℃에서 30분간 불활성 가스인 Ar가스 분위기에서 열처리 하였다. 스텐트 확장을 위하여 **Fig. 3. 3**의 지그를 제작하여 사용하였으며 레이저 가공된 스텐트를 3.5mm의 직경의 지그를 사용하여 확장 시킨 후 500℃온도에서 10분간 Ar가스 분위기에서 유지하였다. 확장된 3.5mm의 내경을 갖는 스텐트를 다시 5.0mm의 직경을 갖는 지그를 사용하여 확장하여 500℃에서 10분간 Ar분위기에서 유지하여 형상기억 처리하였다. 동일한 열처리 조건으로 8.0mm의 내경을 갖는 스텐트로 확장하였다.

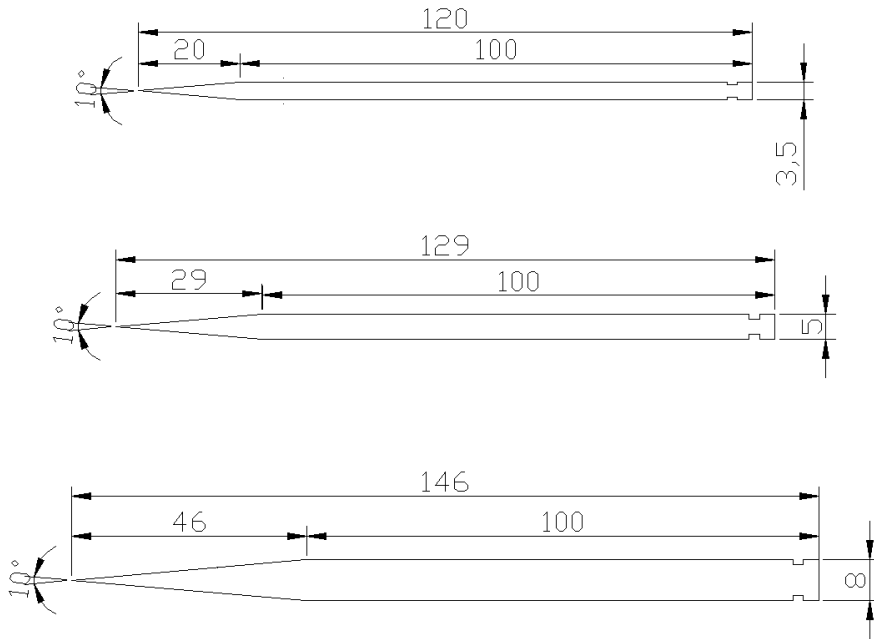


Fig. 3. 3. The drawing of expanding stent jig.

3. 5. 압축실험

내경이 5.0mm로 확장된 스텐트의 압축시험을 위하여 500N의 로드셀(Load Cell)을 부착한 만능인장시험기(UTM: Universal Transverse Mercator)에서 2mm/sec의 속도로 2mm를 압축시험을 하였다. 실험온도에 따른 압축하중-변위곡선의 변화를 조사하기 위하여 일정한 온도로 유지된 용기 내에서 스텐트의 압축하중-변위곡선을 구하였다.

3. 6. 전해연마

외경이 3.2mm이고 두께가 200 μ m인 튜브를 #1200의 SIC 연마포에 인위적으로 스크래치를 내어 전해연마 조건을 조사하였다. 전해액은 $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ 을 사용하였으며 전해액의 온도는 10 $^\circ\text{C}$, 20 $^\circ\text{C}$ 및 30 $^\circ\text{C}$ 로 하였으며 10초의 시간동안 전류는 각각 10V, 20V 및 30V의 전류를 인가하였으며 표면상태가 가장 양호한 출력 14W 및 이송속도 2mm/sec에서 가공된 스텐트를 확장 및 열처리하여 전해연마하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4. 1. 레이저로 절단된 스텐트의 품질 평가

예비 실험을 통하여 최적의 조건으로 선정된 레이저 출력 및 이송속도 범위 내에서 지름이 2.187mm이고 두께가 230 μ m인 Ni-Ti계 합금 튜브를 *Fig. 3. 3*과 같은 패턴을 갖는 스텐트로 레이저 가공하였다.

*Fig. 4. 1*은 레이저 출력을 13W로 고정시키고 시편 이송속도를 1, 2, 3 및 4mm/sec의 속도로 가공한 결과를 나타낸다. 그러나 출력 13W인 경우 이송속도가 낮더라도 레이저 에너지 밀도가 낮아 튜브의 절단이 완전하지 못하고 레이저 가공 후 제거될 부분인 칩의 부분이 제거되지 않았다. 레이저에 의한 절단은 레이저에 의해 가열된 부위의 용융 및 증발에 의해 재료가 제거되기 때문에 레이저 표면개질이나 레이저 용접의 경우보다 더 큰 에너지가 필요하다. 일반적으로 레이저에 의한 금속의 절단에 기여하는 절단기구로는 금속의 증발, 취입가스에 의한 용융금속의 분출 및 활성화 가스에 의한 금속의 산화 등 세 가지 기구가 있다²⁵⁾.

금속의 증발에 의한 기구는 절단시킬 부분의 금속을 비등점 이상으로 가열시켜 증발시킴으로써 제거시키는 방법이다. 금속의 증발에 필요한 에너지는 용융에 요구되는 에너지보다 매우 크므로 두꺼운 금속의 절단을 이러한 기구에 의존하는 경우에는 대부분의 에너지가 증발잠열에 소요되므로 이송속도가 느리다. 이 경우에 증발된 금속이 이온화하여 플라즈마를 형성시키므로 레이저 에너지를 흡수 및 차장시켜 효율적이지 못하다.

금속의 용융과 용융된 금속을 취입가스로 분출시키는 기구는 금속을 용융점 이상으로 가열시킴과 동시에 레이저빔 조사방향으로 He 및 Ar 등 불활성가스 혹은 질소와 같은 중성가스를 고속으로 불어준다. 이 경우에 함께 뿜어주는 가스 제트로써 용융금속을 절단시킬 구역으로부터 제거시키는 방법²⁵⁾이다. 이 방법은 증발기구에 의한 경우보다 큰 에너지를 필요로 하지 않고, 많은 양의 용융금속을 제거시킬

수 있다.

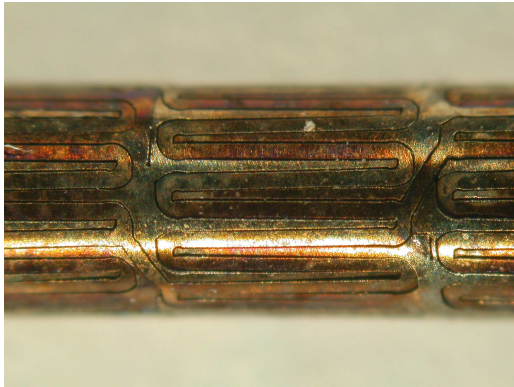
활성화 반응가스에 의한 산화로 재료를 제거시키는 기구는 절단시킬 금속에 산소를 뿜어주어 가열된 금속의 산화작용으로 인하여 금속의 용융 및 증량에 필요로 하는 에너지의 일부를 공급하는 방법이다.

그러나 본 실험에서는 튜브의 두께가 얇기 때문에 플라즈마에 의한 용융절단이 가능하지 않고 또한 레이저 절단 중 Ni-Ti계 합금 튜브의 화학조성이 변하거나 산화 또는 열영향부가 생성되면 Ni-Ti계 합금 튜브의 변태 특성이 변하며 원하는 온도 즉 체온에 의해 초단성이 발현되지 않기 때문에 적절한 출력과 튜브 이송속도의 조합에 의해 금속의 용융과 용융된 금속을 불활성 취입가스로 분출시키는 기구에 의해 스텐트를 가공하였다.

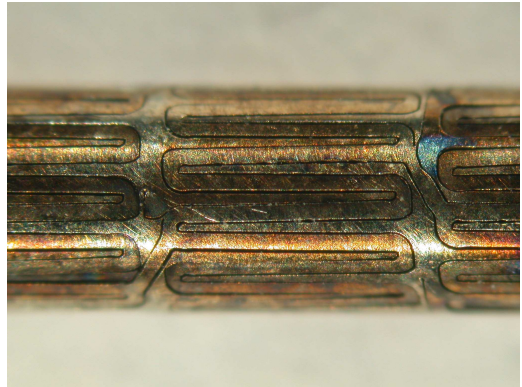
Fig. 4. 2는 튜브의 용융과 용융된 금속을 불활성 취입가스로 분출시켜 스텐트를 가공하기 위하여 출력 14W, Ar 가스압 10bar에서 1, 2, 3 및 4mm/sec의 튜브 이송속도로 가공한 결과를 나타낸다. 출력 13W의 경우에 비해 양호한 가공 품질을 얻을 수 있었으며 가공 후 절단부의 분리가 용이하였다. **Fig 4. 3**은 출력 15W에서 튜브를 1, 2, 3 및 4mm/sec의 이송속도로 가공한 결과를 나타낸다. 출력 13W 및 14W에 비하여 상대적으로 고출력에 해당되어 고열과 고압의 가스로 인하여 가공 후 제거될 칩 부분이 튜브안쪽 방향으로 열변형이 되어 휘어진 것이 관찰되었으나 칩 제거는 용이하였다. 일반적으로 출력이 크고 튜브 이송속도가 느릴수록 열영향 및 산화물 층이 형성되어 튜브표면에 붉은색의 산화물층이 형성되었다.

한편 축 이송을 담당하는 스테이지의 부품인 모터의 분해능으로 인하여 실제 가공된 스텐트의 라운딩 진 부분이 설계도면의 패턴과 차이를 보였다.

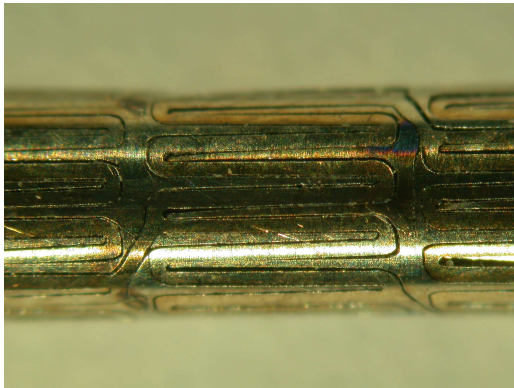
Fig. 4. 4는 출력과 튜브 이송속도에 따른 절단폭의 변화를 나타낸다. 전체적으로 절단폭의 크기는 대략 25 ~ 40 μ m 범위이었으며 출력이 증가하거나 튜브 이송속도가 증가하면 절단 폭은 감소하였다. 즉 출력이 13W의 경우에는 절단폭은 27 ~ 32 μ m, 출력이 14W의 경우에는 절단폭은 29 ~ 36 μ m 그리고 출력이 15W의 경우에는 절단폭은 30 ~ 39 μ m로 증가하였다.



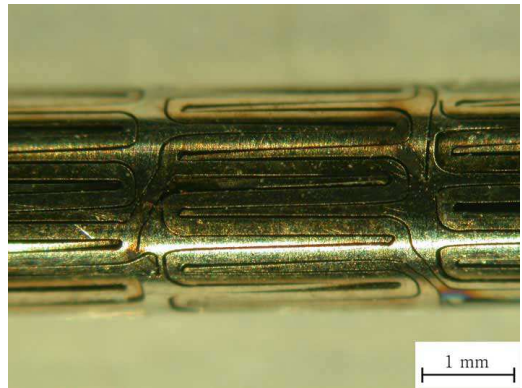
(a)



(b)



(c)

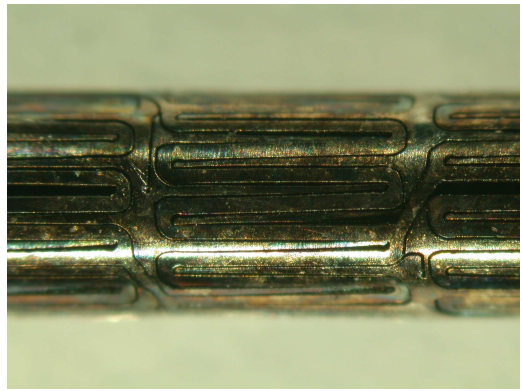


(d)

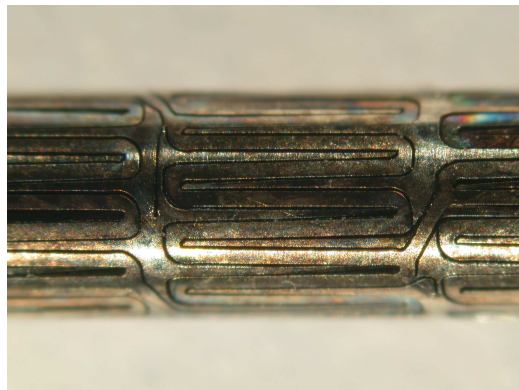
Fig. 4. 1. Cutting characteristics with travel speed at 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



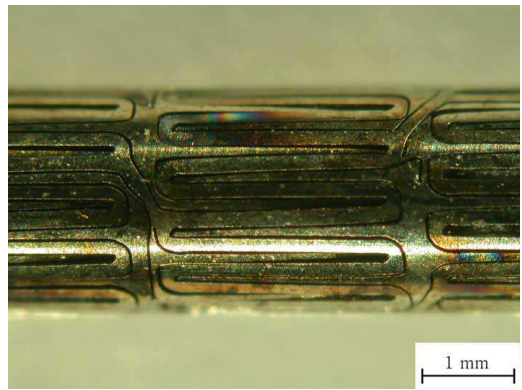
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. 2. Cutting characteristics with travel speed at 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec(c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



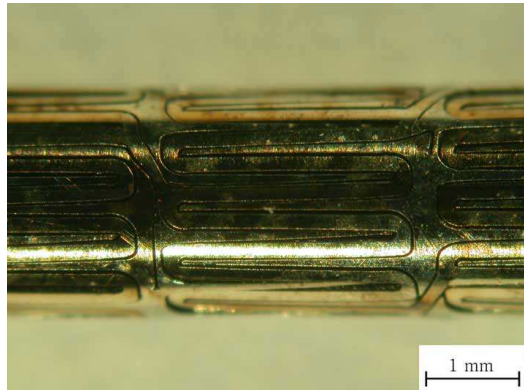
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. 3. Cutting characteristics with travel speed at 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

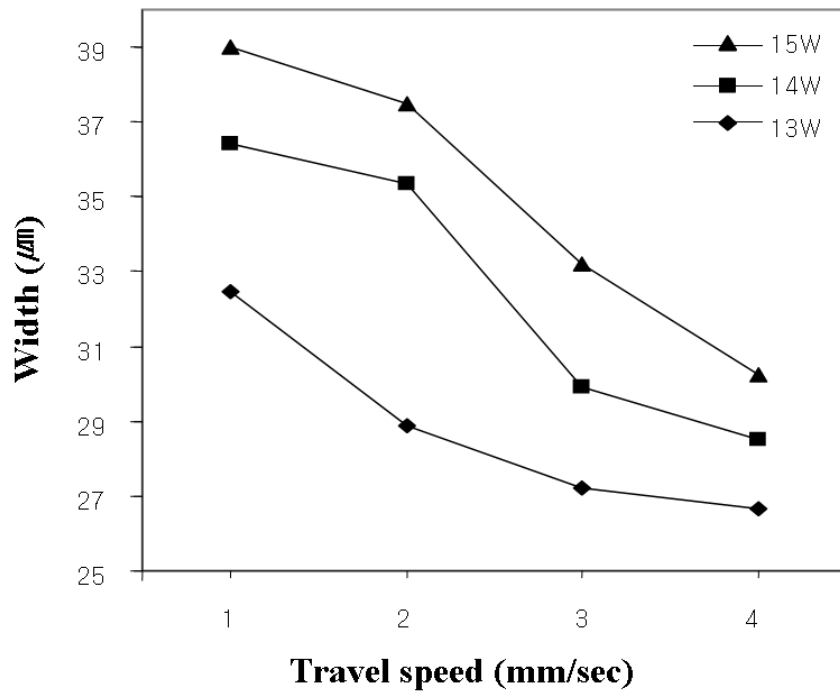


Fig. 4. 4. Change in laser-cutting width with power and travel speed.

Fig. 4. 5 ~ Fig. 4. 10는 전계주사전자현미경(FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 절단면을 관찰하였다.

Fig. 4. 5는 출력 13W에서 튜브 이송속도를 변화시켜 절단하였을 때의 표면 및 절단면의 미세조직을 나타낸다. 1mm/sec의 이송속도의 경우 약 10 μ m의 열영향부가 관찰되었으며 이러한 열영향부의 두께는 튜브 이송속도가 증가함에 따라 감소하여 4mm/sec에서는 거의 관찰되지 않았다. 또한 절단면의 morphology 역시 이송속도에 따라 변화하였으며 낮은 이송속도에서는 절단면에 많은 버블형태의 금속입자(Droplet)들이 관찰되었으나 튜브 이송속도가 증가함에 따라 절단면 표면의 금속입자들은 감소하여 평활한 절단면이 관찰되었다. **Fig 4. 6**은 FESEM 확대 사진이다.

Fig. 4. 7은 레이저 출력 14W에서 튜브 이송속도를 1 ~ 4mm/sec로 변화시킨 스텐트의 표면 및 절단면을 나타낸다. 출력이 13W인 경우에 비해 열영향부의 두께는 현저하게 감소하였으며 절단면을 확대한 **Fig. 4. 8**의 FESEM 사진을 보면 주어진 조건에서의 레이저 가열에 의해 용융이 충분히 일어나 Ar가스에 의해 용융금속이 가스흐름 방향으로 분출이 일어나 비교적 깨끗한 절단면을 얻을 수 있었다. 이와 같은 양호한 절단면은 가공하고자 하는 Ni-Ti계 합금 튜브의 두께, 취입가스의 압력, 출력 또는 튜브 이송속도 등과 같은 공정변수들이 적절하게 선택된 결과이다.

Fig. 4. 9는 레이저 출력 15W에서 튜브 이송속도를 1 ~ 4 mm/sec로 변화시킨 스텐트의 표면 및 절단면을 나타낸다. 출력 15W에서도 비교적 양호한 절단면을 얻을 수 있었으나 **Fig. 4. 10**과 같이 절단면 표면에 일부 droplet들을 관찰할 수 있었으며 용융된 금속이 증발된 가스와 함께 시편하부로 분출되면서 응고되면서 나타나는 미세한 굴곡 모양(striation pattern) 관찰할 수 있었다.

한편 **Fig. 4. 11**은 절단면을 EDS(Energy X-ray Dispersive Spectrometer)로 선 분석한 결과를 나타낸다. 튜브의 표면층에서 산소의 농도가 높고 Ni의 농도가 깊이 방향으로 불균일하게 분포하는 것으로 나타났으며 이는 레이저 가공 중 표면의 산화와 용융에 따른 합금 조성의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

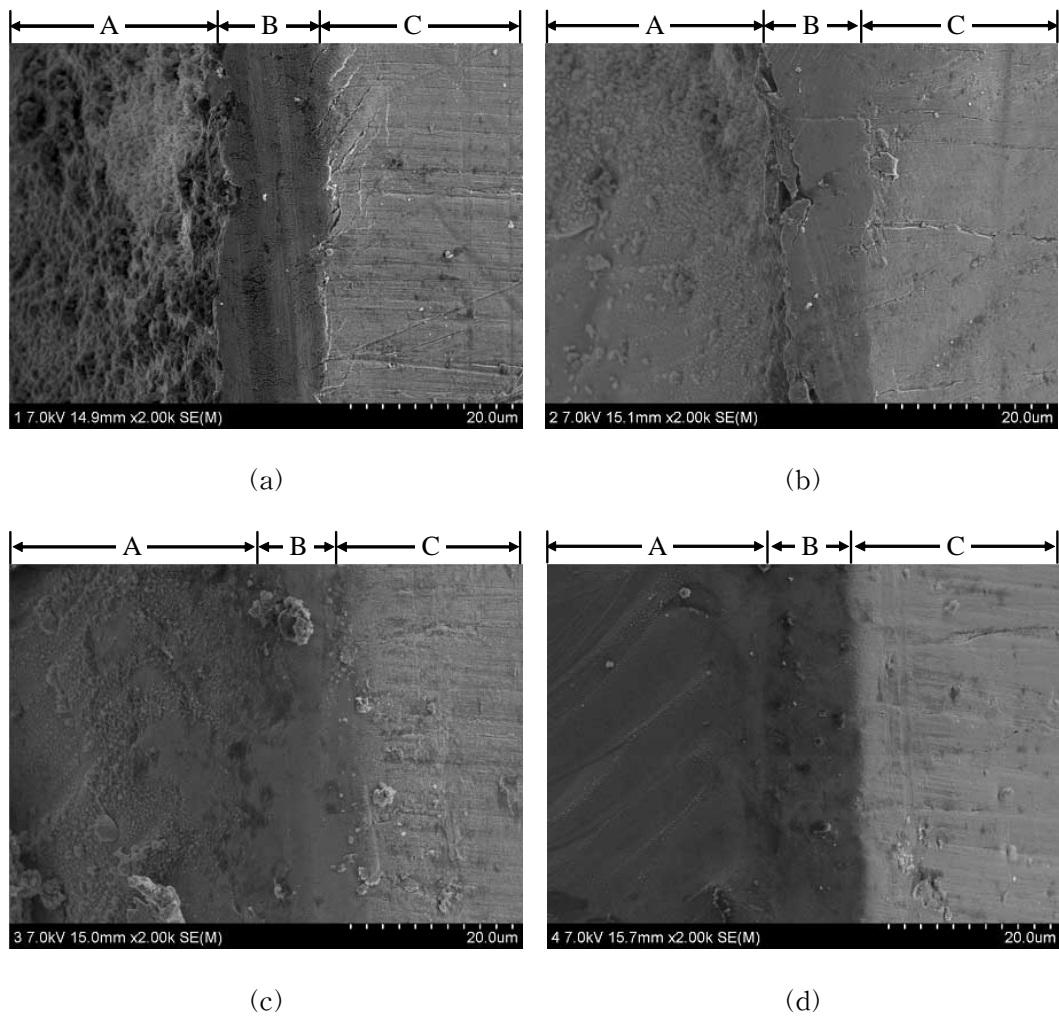
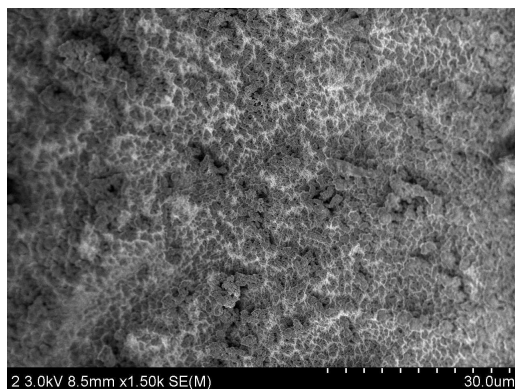


Fig. 4. 5. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 13W(A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



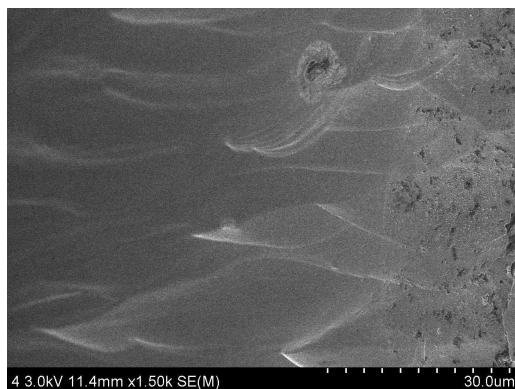
(a)



(b)

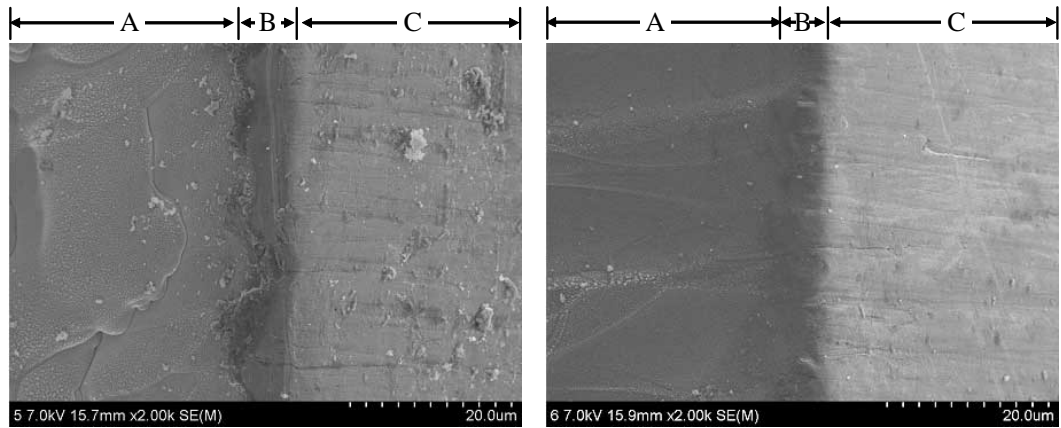


(c)



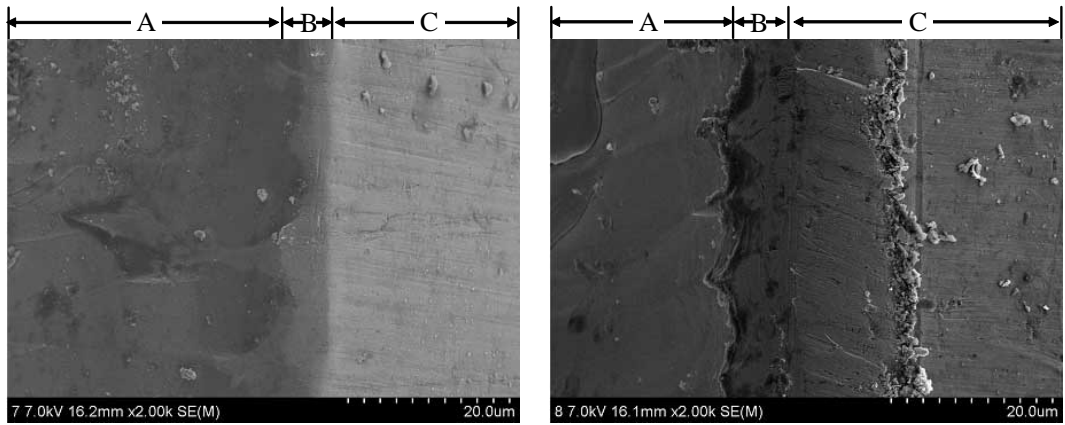
(d)

Fig. 4. 6. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



(a)

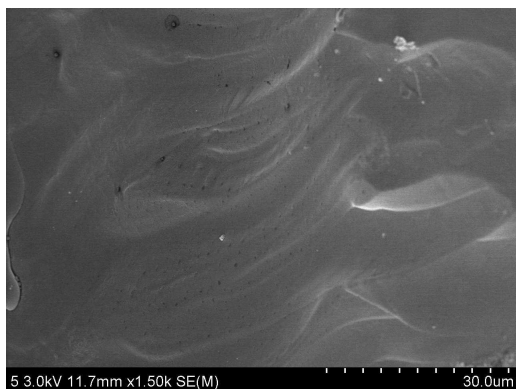
(b)



(c)

(d)

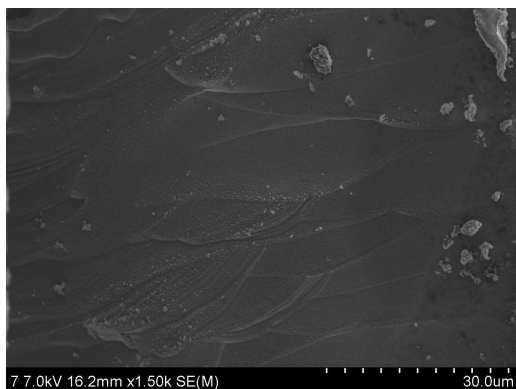
Fig. 4. 7. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 14W(A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



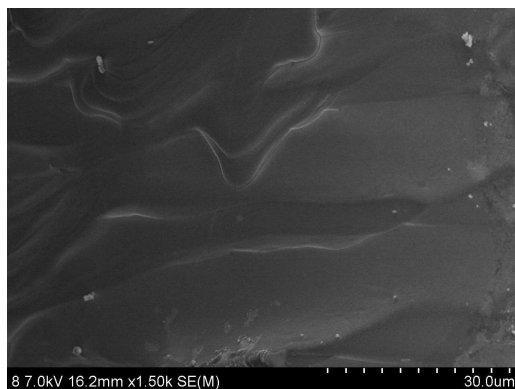
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. 8. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

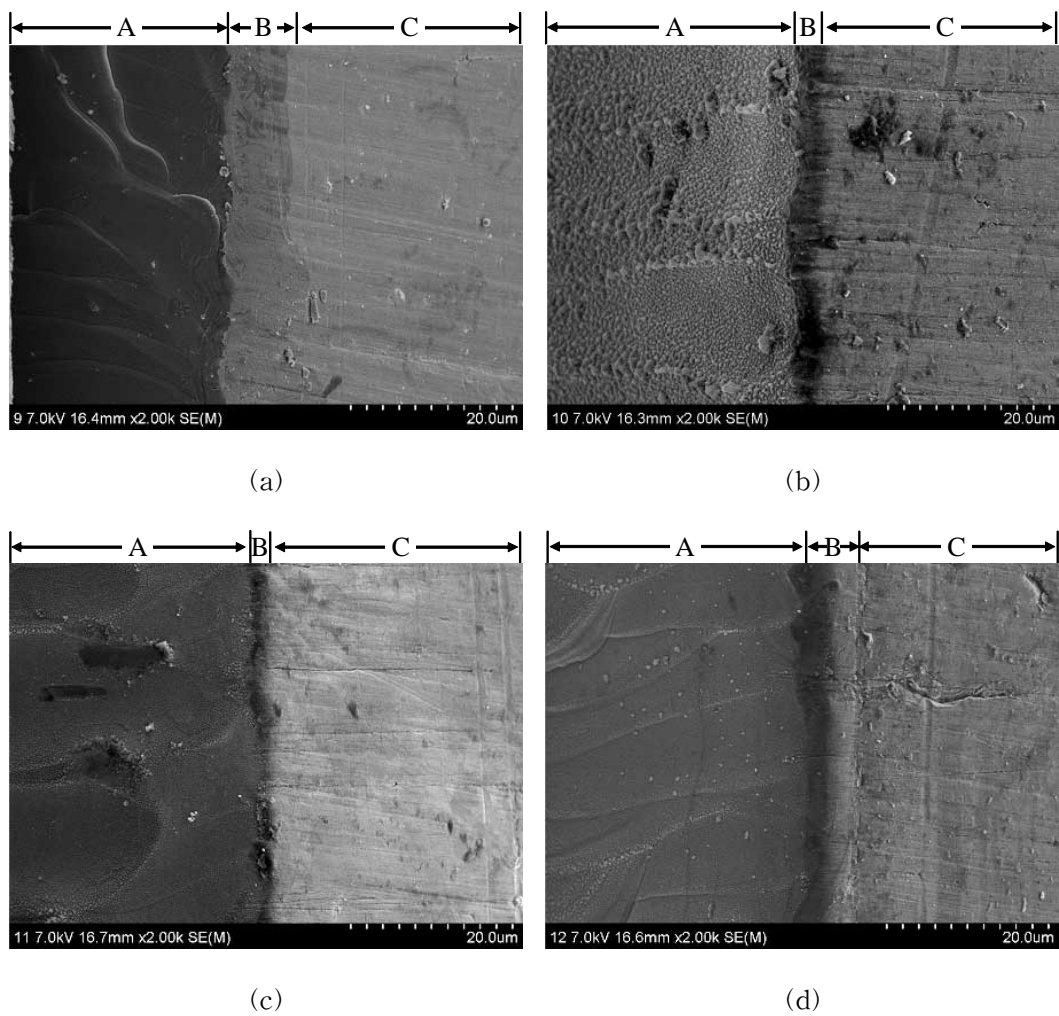
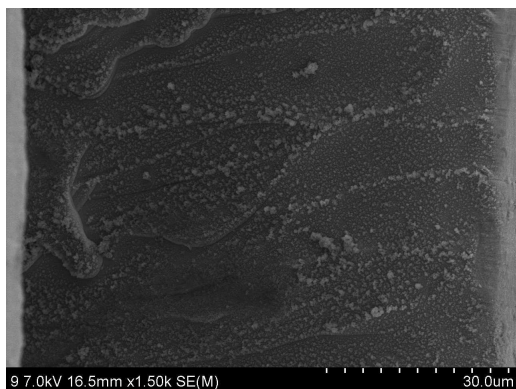


Fig. 4. 9. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 15W(A: Cutting plane, B: HAZ and Surface); (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



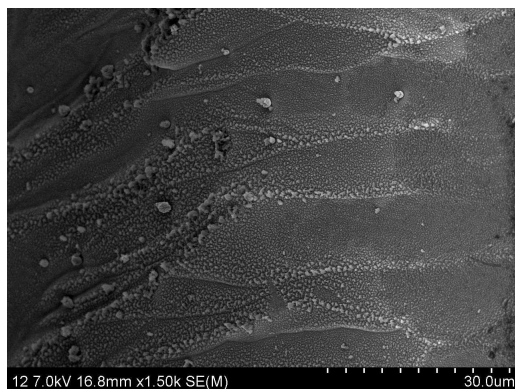
(a)



(b)

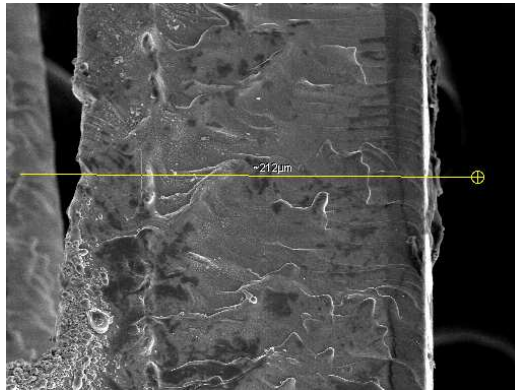


(c)

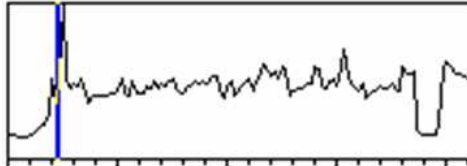


(d)

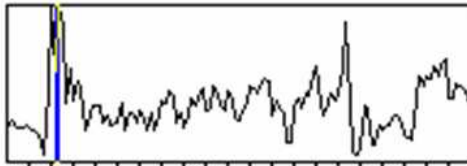
Fig. 4. 10. FESEM image of tubes slotted with travel speed at 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.



SE, 1.225174E+08



OKa, 133



NiLa1, 356



TiKa, 396

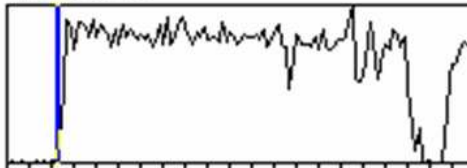


Fig 4. 11. Energy dispersive X-ray spectrum of cutting plane at 14W and 2mm/sec.

4. 2. 출력과 이송속도에 따른 변태특성

레이저 출력 및 튜브 이송속도에 따른 변태특성을 조사하기 위하여 가공된 Ni-Ti계 튜브와 각각 다른 레이저 출력 및 튜브 이송속도에서 절단된 시편을 시차 주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열분석 실험을 하였다. 15mg의 무게를 갖도록 일정하게 시편을 준비하여 $-80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열·냉각하여 가열·냉각에 따른 열분석 곡선을 얻었으며 이로 부터 M_s , M_f , R_s , R_f , A_s 및 A_f 온도 등을 구하였다.

Fig. 4. 12는 레이저 가공 이전의 Ni-Ti계 합금 튜브를 열분석 실험한 결과로서 M_s 온도는 34.0°C , A_s 온도는 19.2°C 로 나타났다. 그러나 레이저 가공된 **Fig. 4. 13** ~ **Fig. 4. 17**에 나타낸 스텐트의 열분석실험 결과를 보면 M_s , M_f , A_s 및 A_f 온도는 현격히 저하함을 알 수 있다. 이러한 온도의 저하는 레이저 가공에 의한 미세조직의 변화, 열영향부의 생성, 열영향부 및 급열/급냉 시 도입된 잔유응력에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 M_s 온도의 변화를 출력 또는 튜브 이송속도에 따라 비교하면 다음과 같다.

출력 13W에 가공한 스텐트의 경우 변태온도는 Ni-Ti계 합금 튜브의 경우보다 저온 측으로 저하하였으며 이와 같이 변태온도가 저하하는 정도는 튜브 이송속도가 감소할수록 더욱 커졌다. 즉 출력 13W에서 튜브 이송속도가 1, 2, 3 및 4mm/sec로 증가함에 따라 M_s 온도는 -37.4°C , -33.8°C , -33.9°C 및 -30.6°C 로 나타났다. 레이저 가공된 스텐트에서 이러한 변태온도의 변화는 **Fig. 4. 5**의 미세조직에서 알 수 있는 바와 같이 레이저 가공 시 생성된 응고 층의 두께와 관련이 있는 것으로 판단된다. **Fig. 4. 5**에서 열영향부의 두께는 튜브 이송속도가 증가되면 감소하는 경향을 나타내고 있으며 **Fig. 4. 10**의 M_s 온도의 변화와 비교하면 열영향부의 두께가 증가 할수록 M_s 온도가 감소하는 정도는 더 크게 나타났다. 이와 같이 열영향부의 두께가 증가 할수록 M_s 온도가 감소하는 이유는 다음과 같다. 즉 Ni-Ti계 합금에서 Ti는 산소와의 친화력이 매우 큰 금속원소로서 레이저 가공 중 Ti는 산

소와의 반응에 의해 Ti산화물 형태로 존재하게 되며 Ti산화물이 존재하게 되면 상대적으로 기지 내의 Ni의 농도는 증가하게 되어 Ni과잉의 Ni-Ti계 합금조성으로 바뀌게 된다. M_s 온도는 Ni-Ti계 이원계 합금에서 합금조성에 의해 크게 영향을 받으며 등원자 조성으로부터 벗어나 Ni-Ti계의 함량이 증가하면 저하한다. 따라서 **Fig. 4. 10(a)**에서 튜브 이송속도가 감소함에 따라 M_s 온도가 감소하는 이유는 열영향부에서의 합금조성의 변화 즉 Ti의 산화에 의해 상대적으로 Ni의 농도가 증가하기 때문이다.

한편 레이저 출력이 증가하며 14W 및 15W가 되면 변태온도는 약간 상승하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 변태온도의 상승은 상술한 바와 같이 레이저 가공시 미세조직의 변화 즉 열영향부의 생성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 즉, **Fig. 4. 7** 및 **Fig. 4. 8**에서 보면 레이저 출력이 14W 또는 15W로 증가함에 따라 열영향부의 폭은 감소하고 더 높은 출력에서 용융금속이 취입가스에 의해 충분히 분출됨으로써 양호한 절단면을 갖게 되며 이에 따라서 M_s 온도의 저하 폭은 출력 13W에 비하여 크지 않는 것으로 판단된다.

Table 4. 1은 출력 13W, 14W 및 15W에서의 이송속도에 따른 M_s , M_f , A_s 및 A_f 온도를 나타낸 것이다.

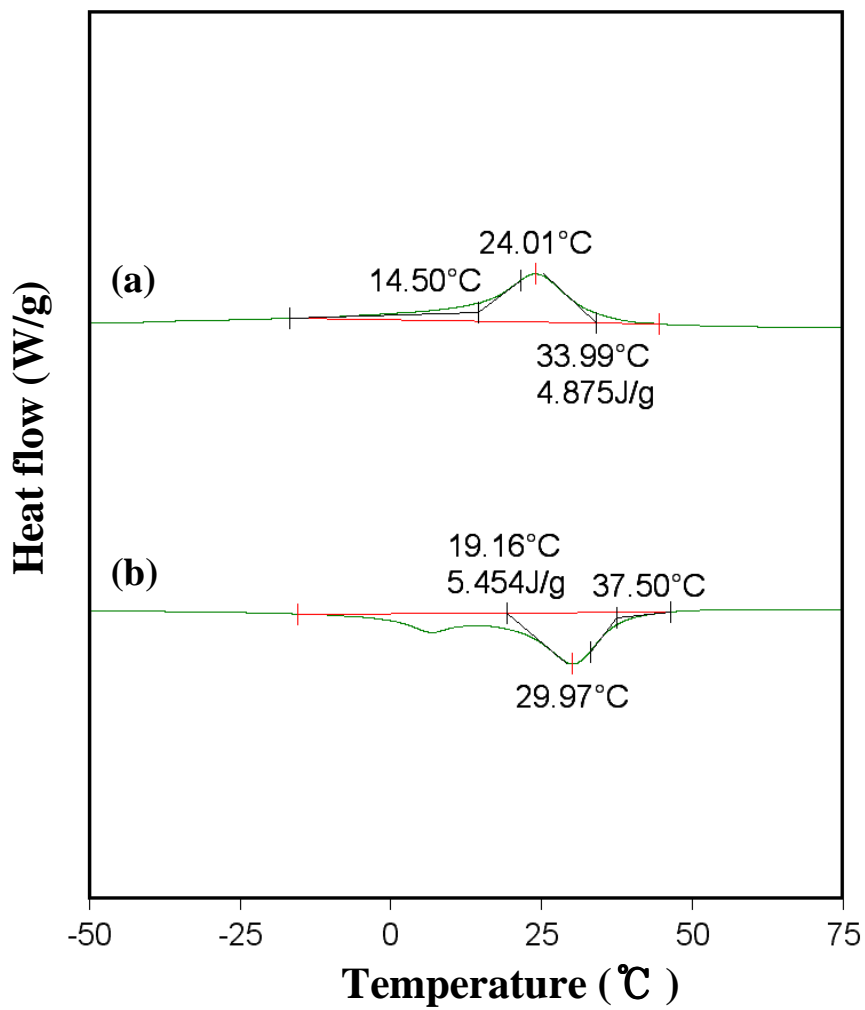


Fig. 4. 12. DSC thermograms of the Ni-Ti tube.

Table 4. 1. Change in transformation temperature with power and travel speed

Travel speed	Transformation temperature	Power		
		13W	14W	15W
1mm/sec	M _s	-37.40 °C	-37.19 °C	-28.19 °C
	M _f	-52.87 °C	-49.36 °C	-45.19 °C
	A _s	-15.59 °C	-17.06 °C	-17.06 °C
	A _f	-4.77 °C	-0.35 °C	0.35 °C
2mm/sec	M _s	-33.81 °C	-30.98 °C	-28.57 °C
	M _f	-47.93 °C	-42.79 °C	-47.87 °C
	A _s	-15.06 °C	-20.06 °C	-20.06 °C
	A _f	-5.23 °C	0.62 °C	0.62 °C
3mm/sec	M _s	-33.88 °C	-29.62 °C	-28.35 °C
	M _f	-42.85 °C	-44.28 °C	-44.91 °C
	A _s	-14.89 °C	-14.07 °C	-14.07 °C
	A _f	-4.11 °C	0.41 °C	0.41 °C
4mm/sec	M _s	-30.56 °C	-30.48 °C	-28.94 °C
	M _f	-43.25 °C	-45.44 °C	-46.19 °C
	A _s	-16.28 °C	-15.92 °C	-15.92 °C
	A _f	-4.86 °C	0.74 °C	0.74 °C

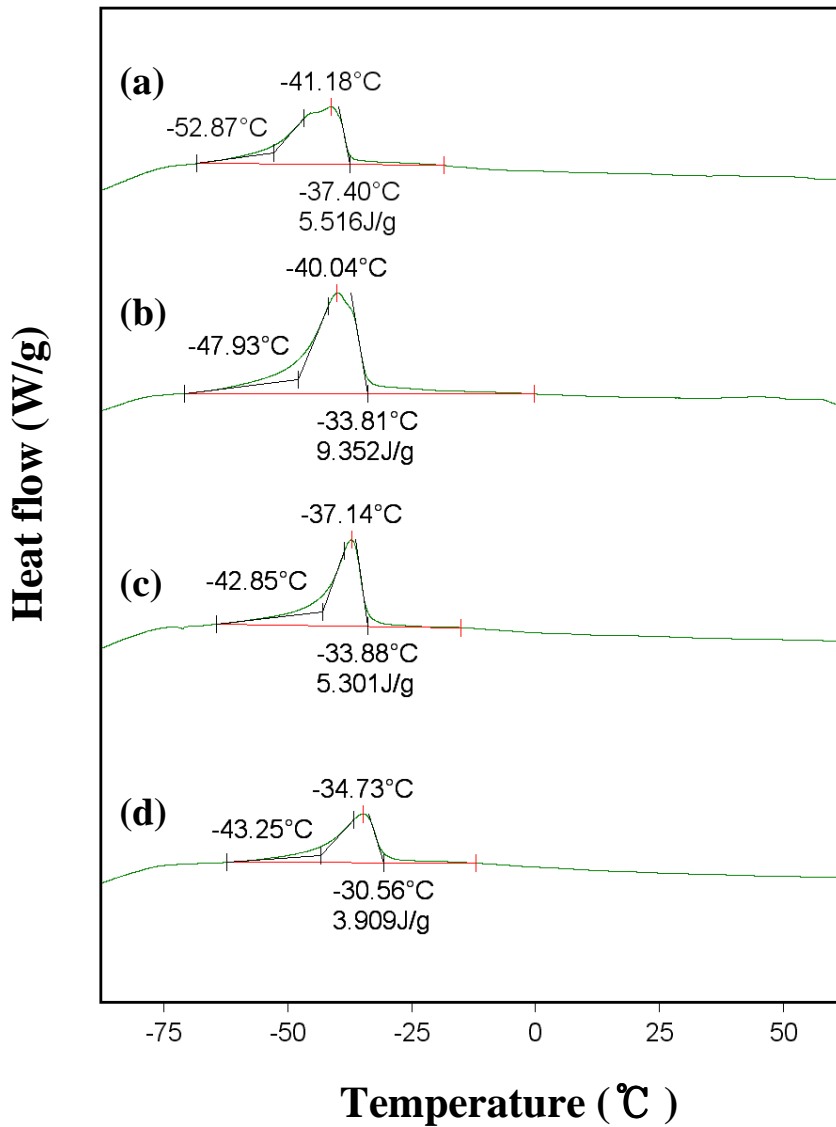


Fig. 4. 13. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

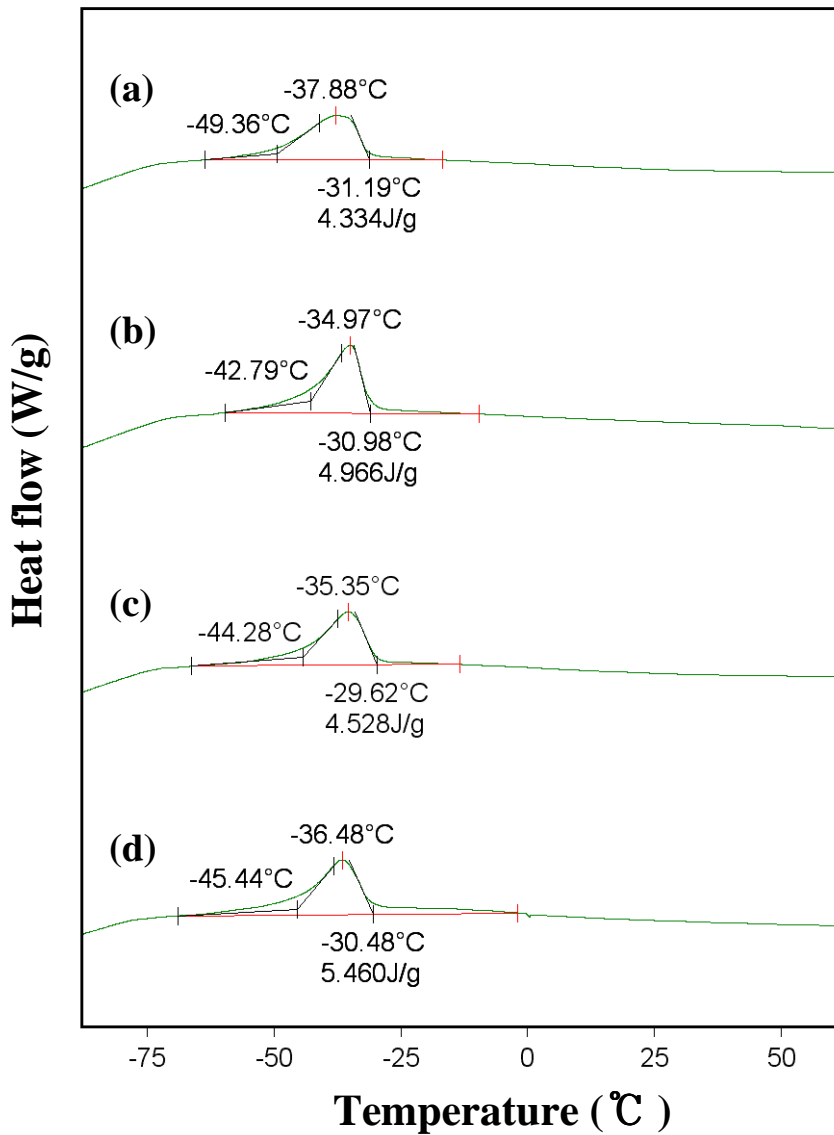


Fig. 4. 14. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

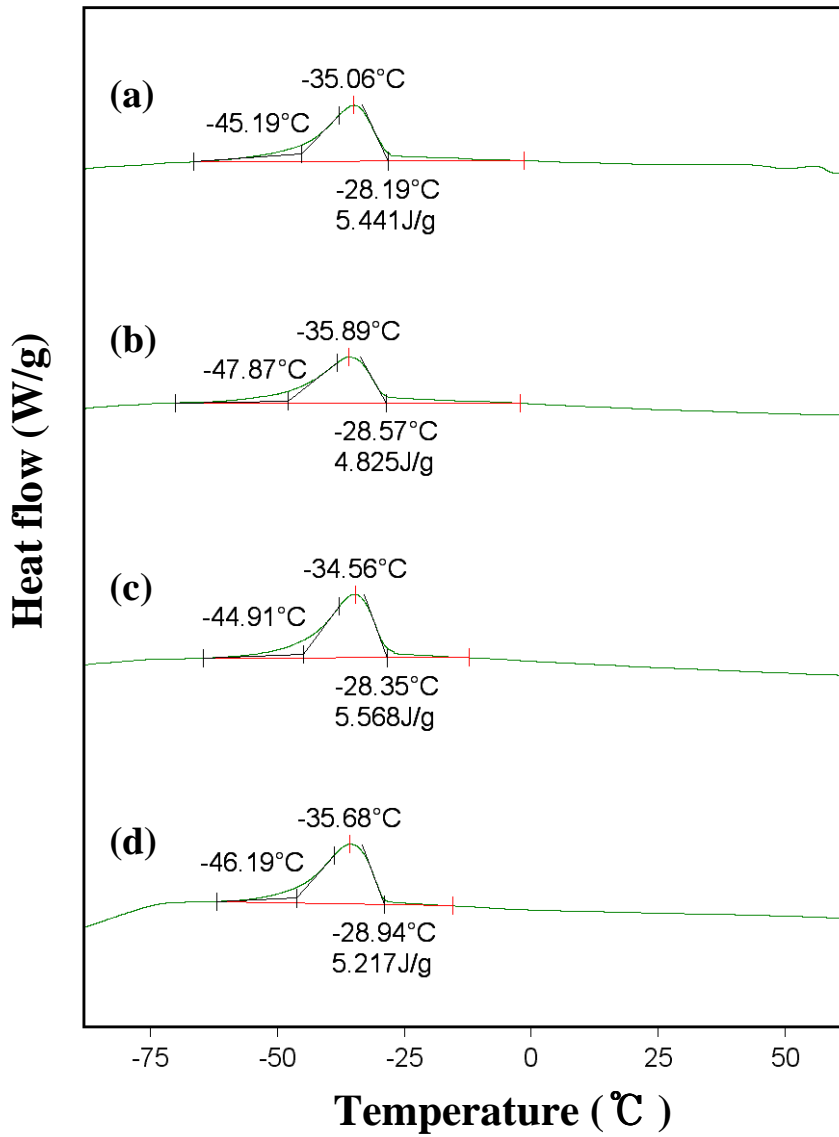


Fig. 4. 15. DSC thermograms of the forward transformation for stent with 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

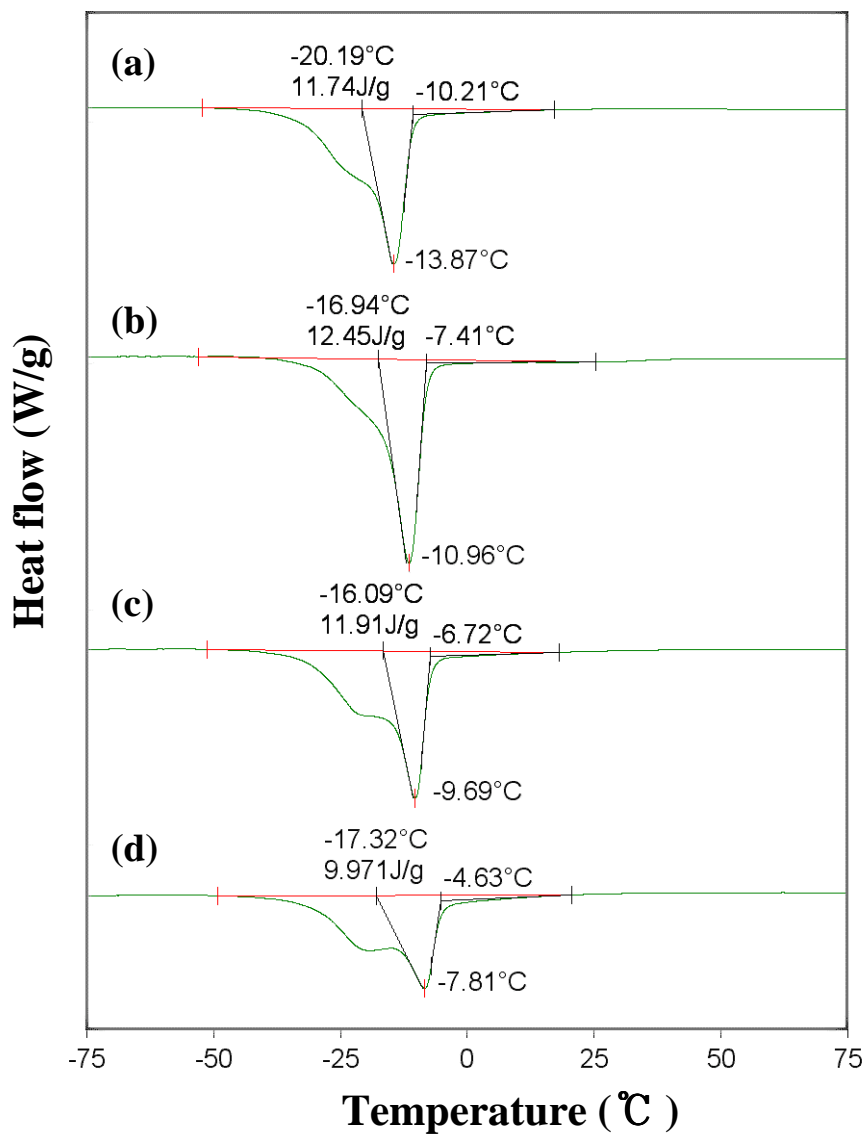


Fig. 4. 16. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 13W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

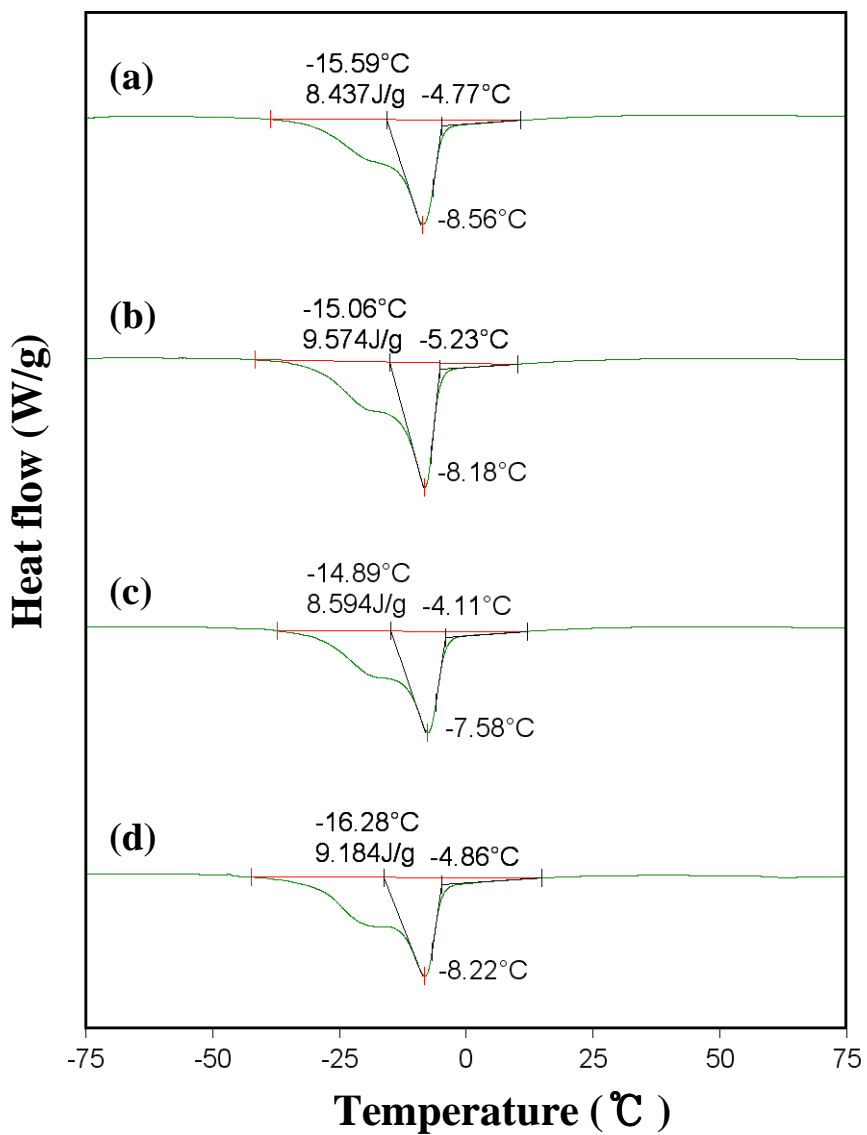


Fig. 4. 17. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 14W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

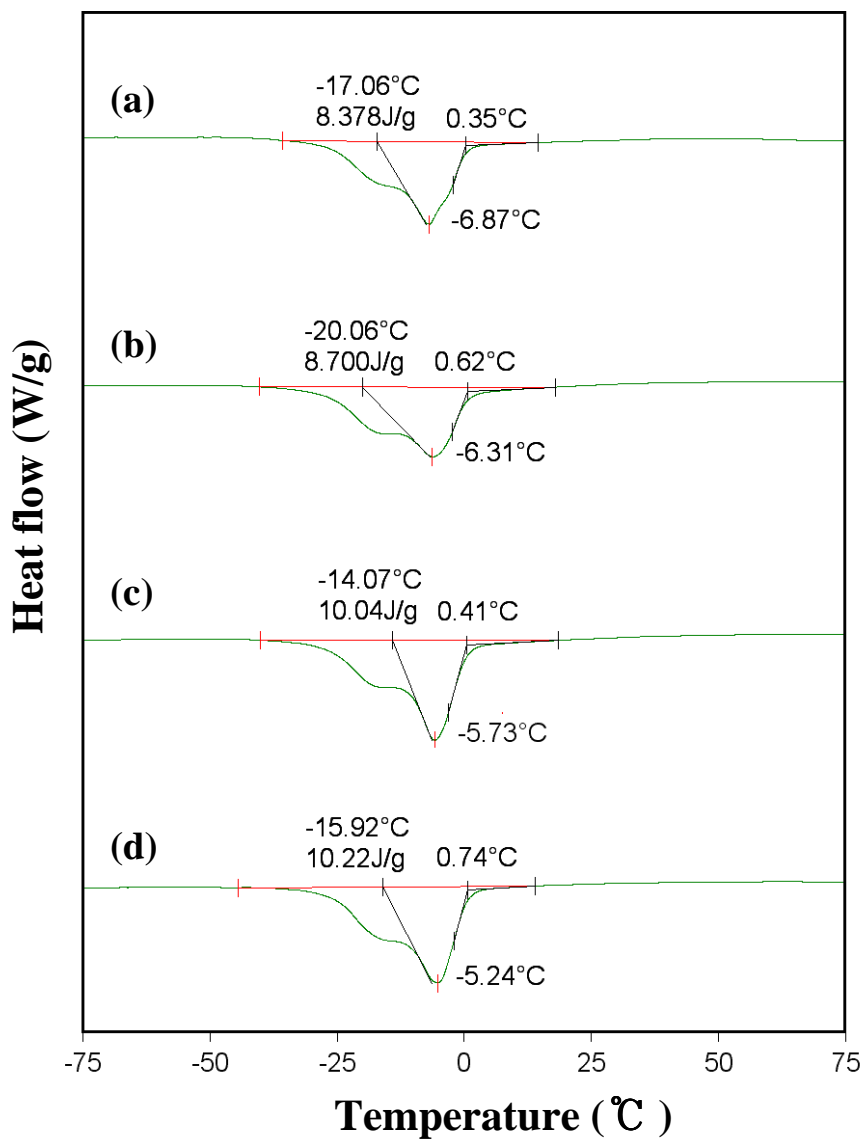


Fig. 4. 18. DSC thermograms of the reverse transformation for stent with 15W; (a) 1mm/sec, (b) 2mm/sec, (c) 3mm/sec and (d) 4mm/sec.

4. 3. 열처리에 의한 변태특성

Fig. 4. 19 및 *Fig. 4. 20*은 스텐트의 열처리 조건에 따른 변태특성을 조사하기 위하여 출력 14fW 및 이송속도 2mm/sec로 가공된 스텐트의 변태온도의 상승 위하여 as-slotted 상태인 스텐트를 400°C, 500°C 및 600°C에서 30분동안 Ar가스 분위기에서 열처리였다.

*Fig. 4. 19*에서 as-slotted 상태인 스텐트의 M_s 온도는 -28.00°C이었으나 400°C, 500°C 및 600°C에서의 M_s 온도는 -66.86°C, -25.77°C 및 -26.80°C로 열처리 온도가 높으면 M_s 온도가 상승하였다.

Fig. 4. 19(b) 및 *Fig. 4. 19(c)*는 R상 변태과 마르텐사이트 변태의 혼잡상이 관찰되었으며 400°C 및 500°C에서의 R_s 온도는 35.12°C 및 6.11°C로 하강하면서 M_s 와 가까워졌다. R상이 생성되는 이유는 *Fig. 4. 21*과 같은 B2→R 상변태와 같은 격자변태로서 입방구조(Cubic)에서 능면체구조(Rhombohedral)로의 결정구조의 변화로서 입방정의 대각선 방향으로 격자연선에 의해 일어난다³⁷⁾. 일반적으로 B2→R 상변태는 (1) 냉간가공 후 400°C ~ 500°C의 열처리에 의한 전위의 재배열, (2) Ni 과잉조건의 생성 또는 B2→B19 →B19' 변태를 억제하는 제 3원소(Fe 또는 Al)의 첨가에 의해 일어난다.

*Fig. 4. 20*에서의 A_f 온도는 400°C, 500°C 및 600°C에서의 A_f 온도는 각각 40.8°C, 22.57°C, 3.93°C로 변태온도는 하강하였다.

Fig. 4. 22 및 *Fig. 4. 23*은 스텐트 확장을 위하여 500°C에서 10분간 2회 열처리한 *Fig. 4. 28* 및 *Fig. 4. 29*변태 곡선을 구하였다. as-slotted 상태, 400°C, 500°C 및 600°C에서 열처리 후 확장을 위해 다시 500°C에서 10분간 2회 열처리한 스텐트와 *Fig. 4. 26(c)*와 비슷한 변태곡선을 얻었다. 그 결과 as-slotted 상태, 400°C 및 500°C에서 30분간 열처리 후 다시 500°C에서 10분씩 2회 어닐링한 스텐트는 *Fig. 4. 19(c)*와 비슷한 피크가 관찰되었으며 600°C에서 열처리한 스텐트는 활성화에너지의 부족으로 변태특성에 기인하지 못하였다.

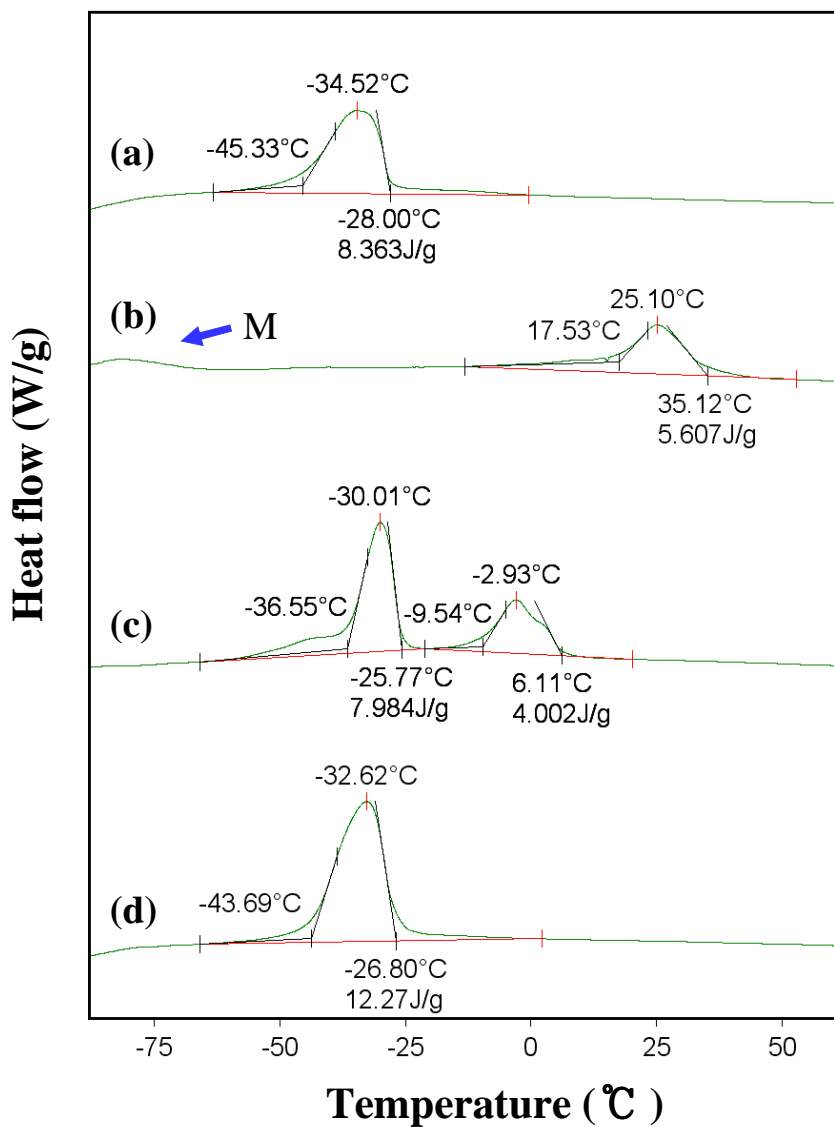


Fig. 4. 19. DSC thermograms of the forward transformation of stent with annealing temperature(14W and 2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min.

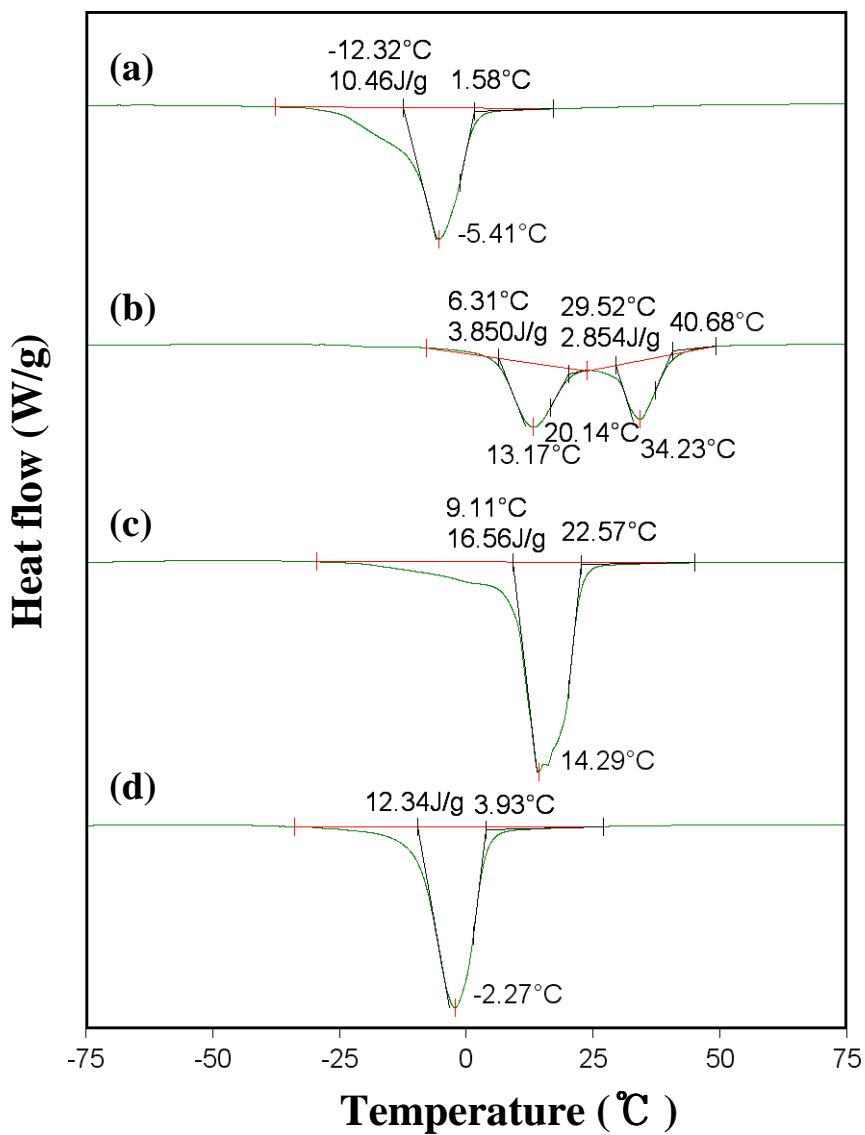


Fig. 4. 20. DSC thermograms of the reverse transformation of stent with annealing temperature(14W and 2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400 °C × 30min, (c) 500 °C × 30min and (d) 600 °C × 30min.

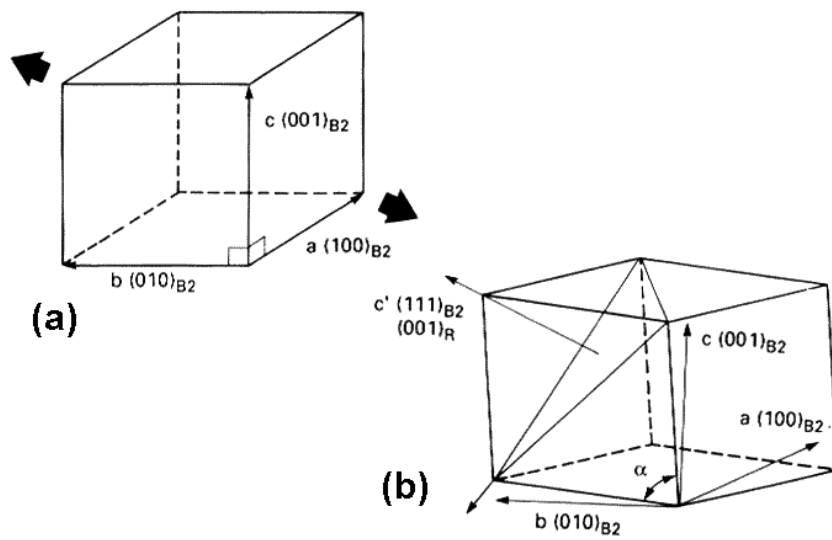


Fig. 4. 21. Lattice change associated with the R-phase transition; (a) the B2 type parent phase and (b) the R-phase³⁷⁾.

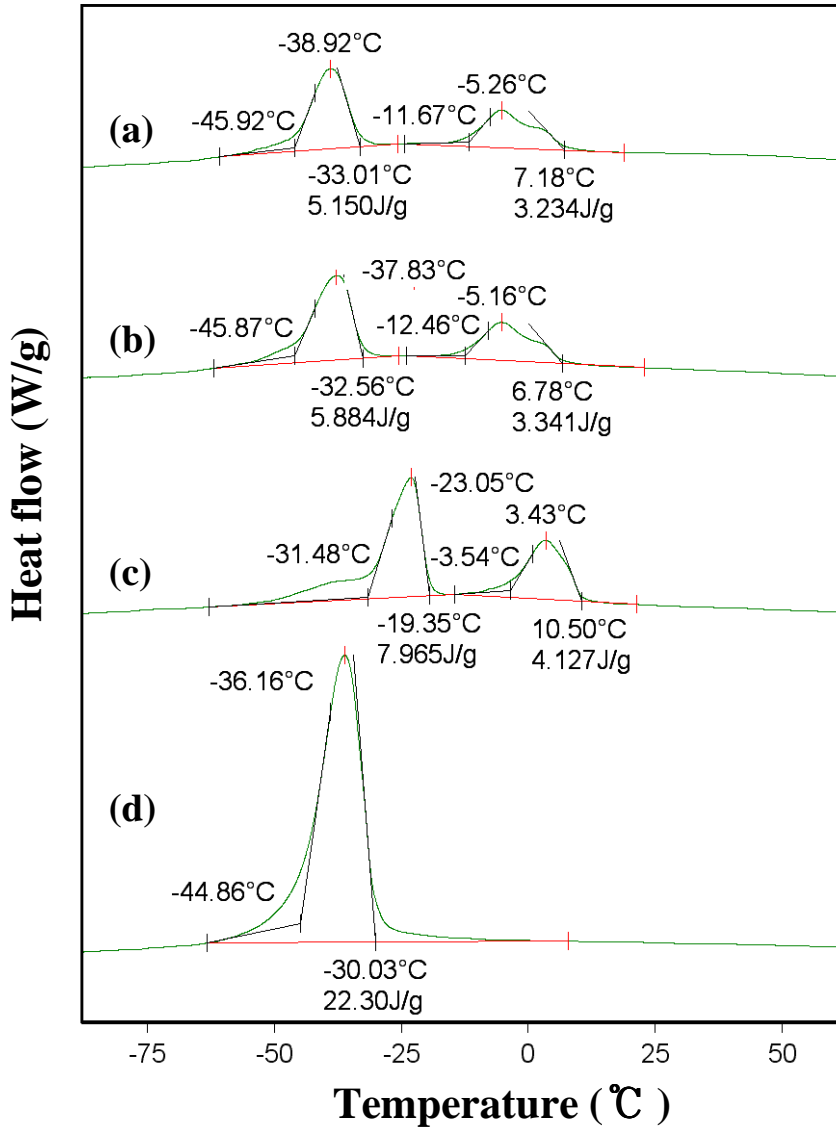


Fig 4. 22 DSC thermogram of the forward transformation of extending stent with annealing temperature(14W-2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C X 30min, (c) 500°C X 30min and (d) 600°C X 30min.

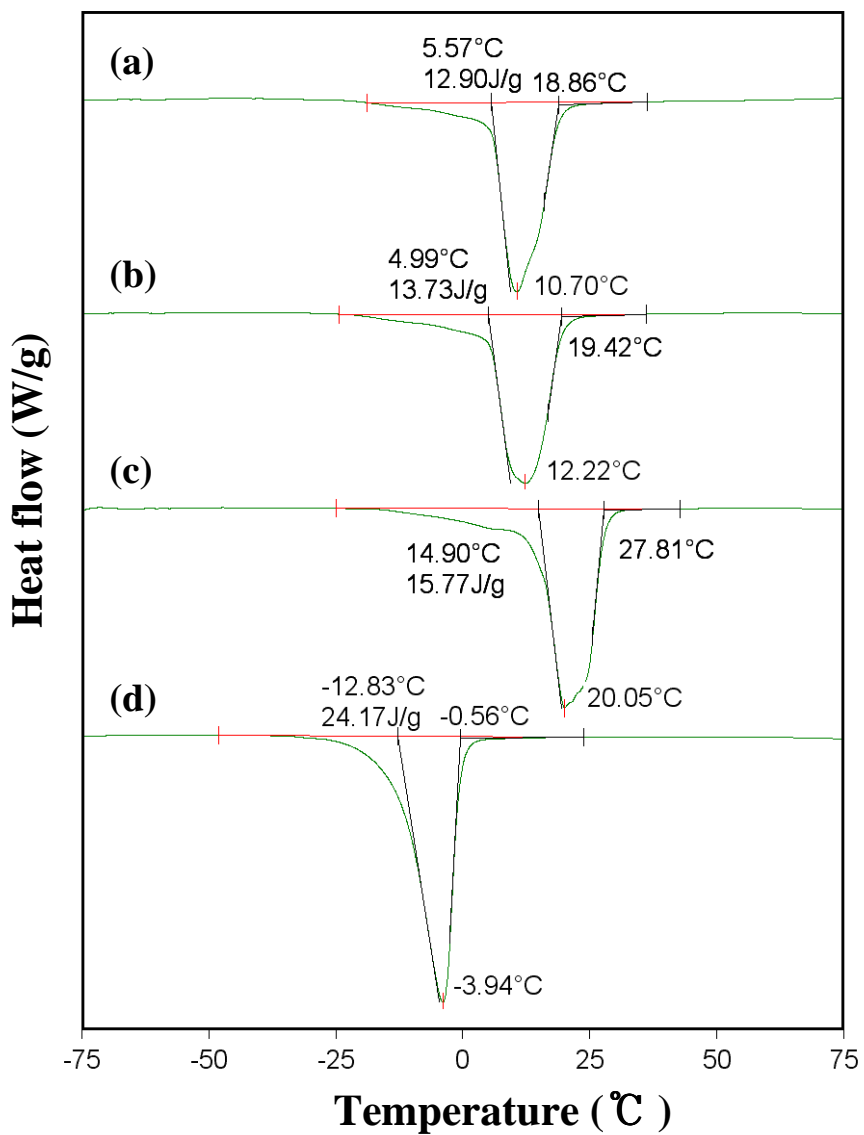


Fig 4. 23. DSC thermogram of the reverse transformation of extending stent with annealing temperature(14W-2mm/sec); (a) as-slotted, (b) 400°C X30min, (c) 500°C X30min and (d) 600°C X30min.

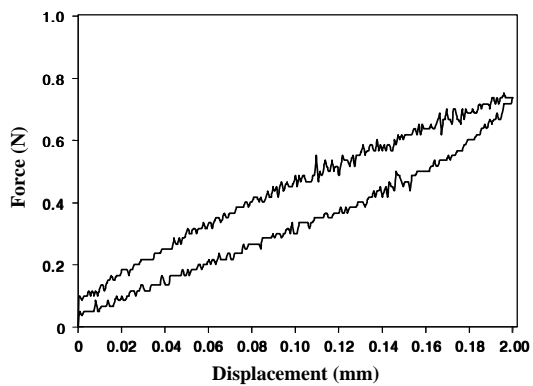
4. 4. 열처리 온도에 따른 압축거동

출력 14W와 이송속도 2mm/sec로 가공된 스텐트를 as-slotted 상태, 400°C, 500°C 및 600°C 온도에서 열처리하였다. 직경이 3.5mm인 지그를 사용하여 확장시켜 500°C에서 10분 동안 기억처리를 하였으며 내경이 3.5mm로 확장된 스텐트를 직경이 5mm인 지그를 사용하여 5mm로 확장시킨 후 500°C에서 10분 동안 온도로 기억처리를 하여 내경이 5mm인 스텐트를 제조하였다.

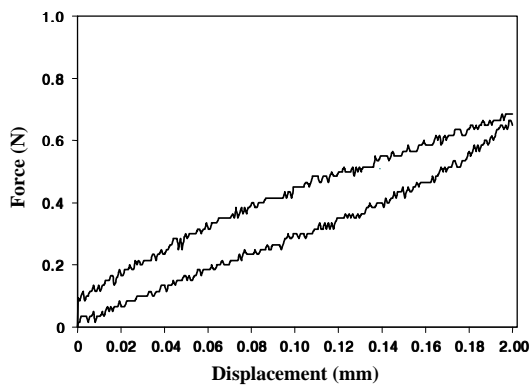
내경이 5mm로 확장된 스텐트를 압축시험을 위하여 **Fig. 4. 24**에서 측정하였던 A_f 온도 즉, (a) 18.86°C, (b) 19.42°C, (c) 27.81°C 및 (d) -0.56°C의 변태온도를 사용하여 A_f 의 직상온도인 5°C 및 10°C에서 압축시험을 실시하였다. 압축시험에 사용된 장비는 만능인장시험기(UTM: Houns Field H10KS)에 500N의 로드셀(Load cell)을 장착하여 2mm/sec 속도로 스텐트를 2.5mm로 압축하였다. 그 결과 **Fig. 4. 24** 및 **Fig. 4. 25**의 압축하중-변위곡선을 구하였다.

Fig. 4. 24의 A_f 의 +5°C 온도에서 각각 (a) 0.69N, (b) 0.69N, (c) 0.76N 및 (d) 0.57N의 최대하중을 구하였으며 **Fig. 4. 25**의 A_f 의 +10°C 온도에서 각각 (a) 0.73N, (b) 0.94N, (c) 0.89N 및 (d) 0.87N 최대하중을 구하였다.

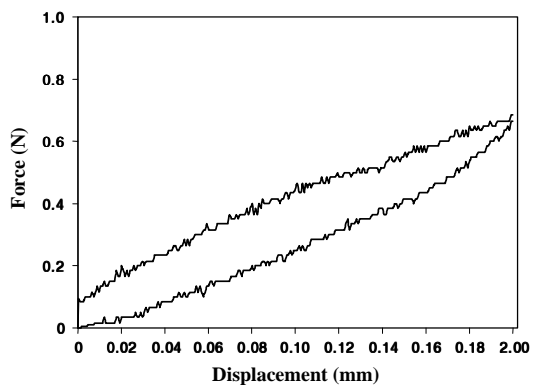
Fig. 4. 25와 **Fig. 4. 26**의 실험결과 5mm로 확장된 스텐트의 압축실험과 A_f 온도 직상의 5°C의 압축하중보다 10°C의 압축하중이 약간 크게 측정 되었으나 열영향부의 파단, 스텐트의 패턴이 겹치거나 또는 1N 미만의 적은 하중때문에 노이즈가 발생하여 압축하중-변위곡선의 그래프가 완만하지 못한 것으로 판단된다.



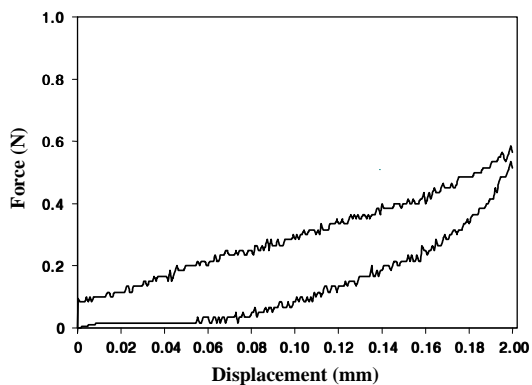
(a)



(b)

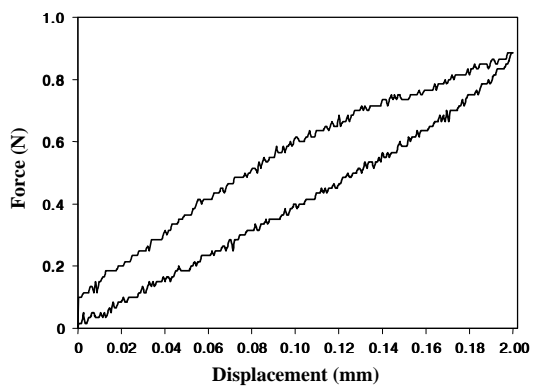


(c)

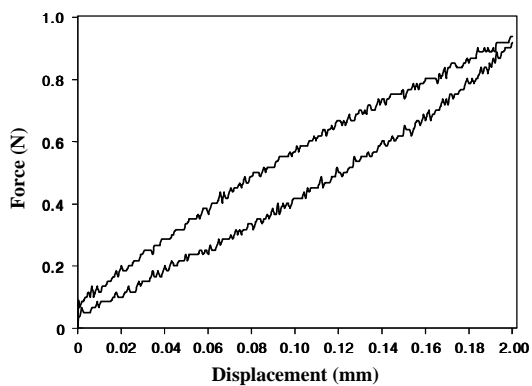


(d)

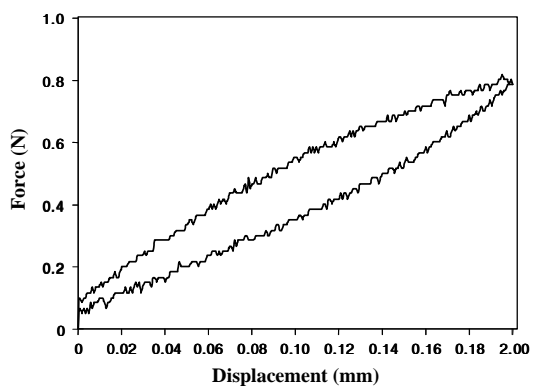
Fig. 4. 24. Force-Displacement curve of expanding stent with annealing at $A_f + 5^\circ\text{C}$; (a) as-slotted, (b) $400^\circ\text{C} \times 30\text{min}$, (c) $500^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ and (d) $600^\circ\text{C} \times 30\text{min}$.



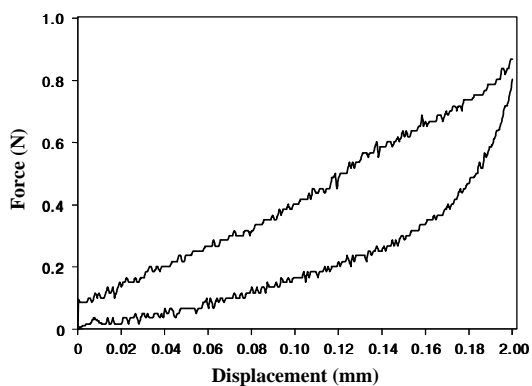
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. 25. Force-Displacement curve of expanding stent with annealing at Af +10°C; (a) as-slotted, (b) 400°C×30min, (c) 500°C×30min and (d) 600°C×30min.

4. 5. 전해연마

전해액 온도는 10℃, 20℃ 및 30℃로 하였으며 전해액은 $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ 혼합용액으로 전해연마 하였다. 그리고 전류는 10V, 15V, 20V 및 25V로 인가하였다. 스텐트의 전해연마의 조건을 찾기 위하여 *Fig. 4. 26*, *Fig. 4. 27* 및 *Fig. 4. 28*와 같이 외경이 3.2mm이고 두께가 200 μm 인 Ni-Ti계 합금 튜브를 2mm씩 절단하여 전해액의 온도에 10 ~ 30℃로 전압을 10 ~ 20V로 변화시켜 10초간 전해연마 한 후의 표면 상태를 관찰하였다.

전해연마는 전해 연마가 시작되자마자 시편표면에 약 10 ~ 100Å 두께의 고상형태 산화막이 형성되어 연마가 완료될 때까지 유지되는 것으로 알려져 있다³⁸⁾. 또한 시편에 가해진 전압크기가 일정한 수준 이상일 경우에는 고상형태의 산화막 위에 수 μm 두께로 제 2산화막층이 형성되는데 제 2산화막층은 유동성이 작고 전기저항이 크며 시편에서 용해된 이온들이 다량 포함되어 있는 상태이다. 제 2산화막층이 시편 표면을 평탄하게 만드는데 결정적 역할을 한다³⁹⁾.

*Fig. 4 26*은 전해액 온도 10℃에서 전압을 각각 10 ~ 25V로 변화시켜 10초간 전해연마한 결과로써 전압이 10 또는 15V로 낮은 경우 표면의 스크래치가 그대로 남아 있는 상태로 거의 전해연마가 되지 않았다. 그리고 전압을 20 또는 25V의 전류를 인가한 경우 표면에 orange peel이 생기거나 얼룩이 관찰 되었다.

한편 *Fig. 4. 27*은 전해액의 온도를 높여 20℃에서 전해연마한 경우로서 20V에서 양호한 전해연마 결과를 얻을 수 있었으며 전압이 이 보다 낮은 경우에는 표면 스크래치가 제거 되지 않았으며 전압이 25V인 경우에는 얼룩 또는 orange peel이 생성되었다.

*Fig. 4. 28*는 전해액의 온도가 30℃일 때의 전해연마 결과를 나타낸 것으로써 전해연마 속도는 비교적 빠르게 진행되나 전해액의 온도가 너무 높아 전해연마 중에 기포가 발생하여 부동태 피막이 파괴되었으며 이에 따라 표면에 많은 pit가 발생되었다.

*Fig. 4. 2*는 *Fig 2. 7*의 스텐트 확장방법을 이용하여 스텐트를 확장하여 전해연마한 사진이다. *Fig. 4. 29(a)*는 외경 2.187mm 및 두께 230 μ m을 갖는 튜브를 사용하여 레이저 가공된 스텐트 사진이다. *Fig. 4. 30(b,)*는 직경 3.5mm를 갖는 지그를 사용하여 내경이 3.5mm로 확장 후 전해연마한 스텐트이며 *Fig. 4. 30(c)*는 3.5mm로 확장된 스텐트를 직경 5.0mm를 갖는 지그를 사용하여 내경이 5.0mm로 확장 후 전해연마 하였다 그리고 *Fig. 4. 30(d)*는 3.5mm, 5mm 및 8mm의 지그를 사용하여 8.0mm인 스텐트를 전해연마하였다.

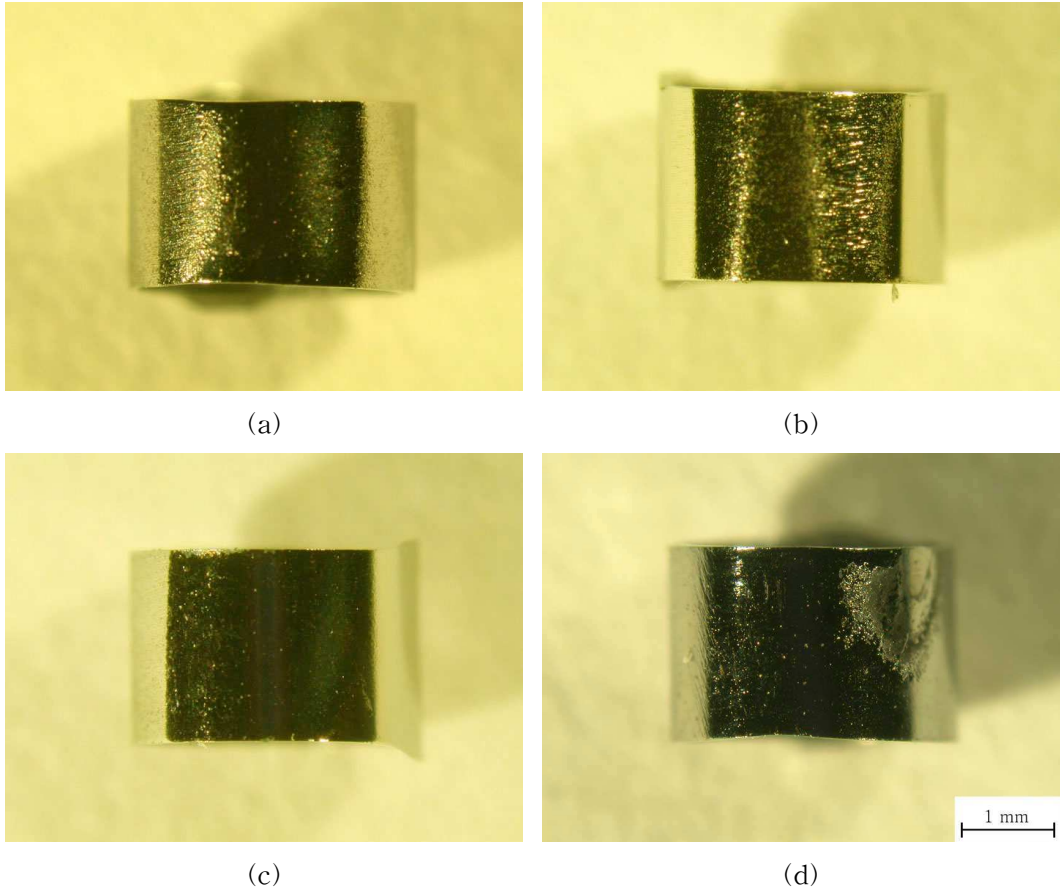
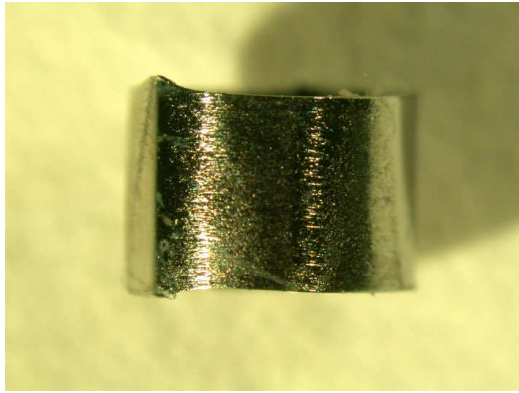
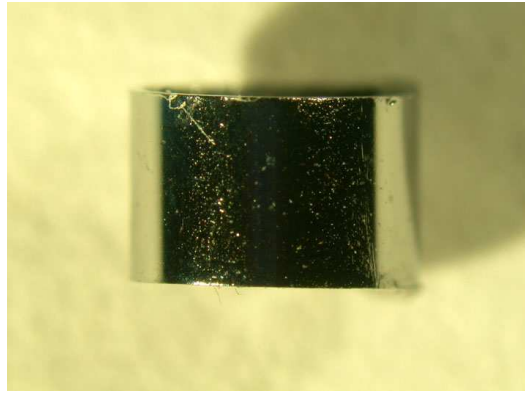


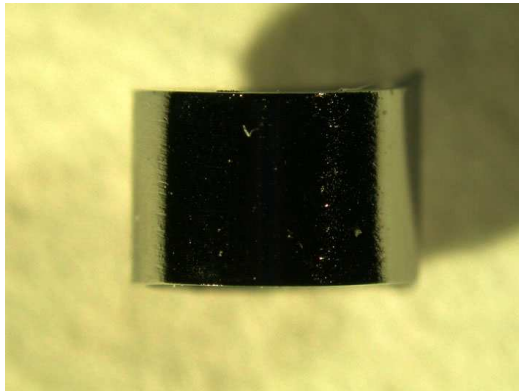
Fig. 6. 26. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 10°C for 10sec (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V.



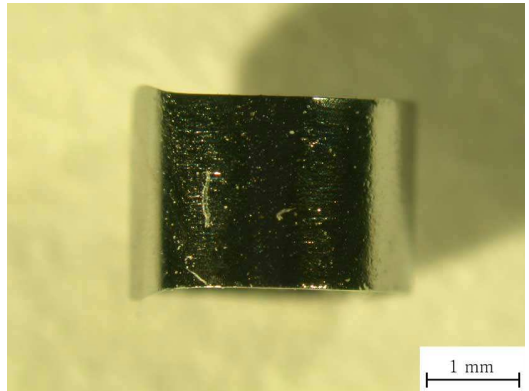
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. 27. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 20°C for 10sec (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V.

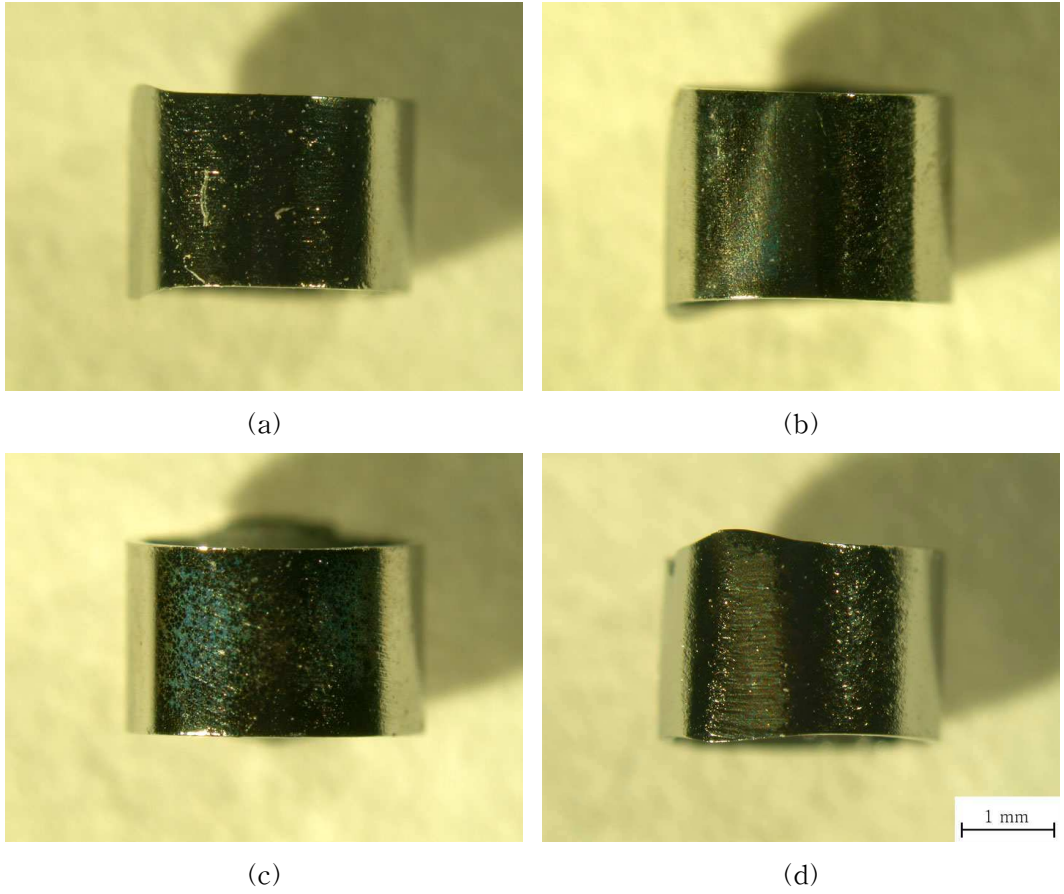


Fig. 6. 28. Electro-polishing of Ni-Ti tubes at 30°C for 10sec (a) 10V, (b) 15V, (c) 20V and (d) 25V.

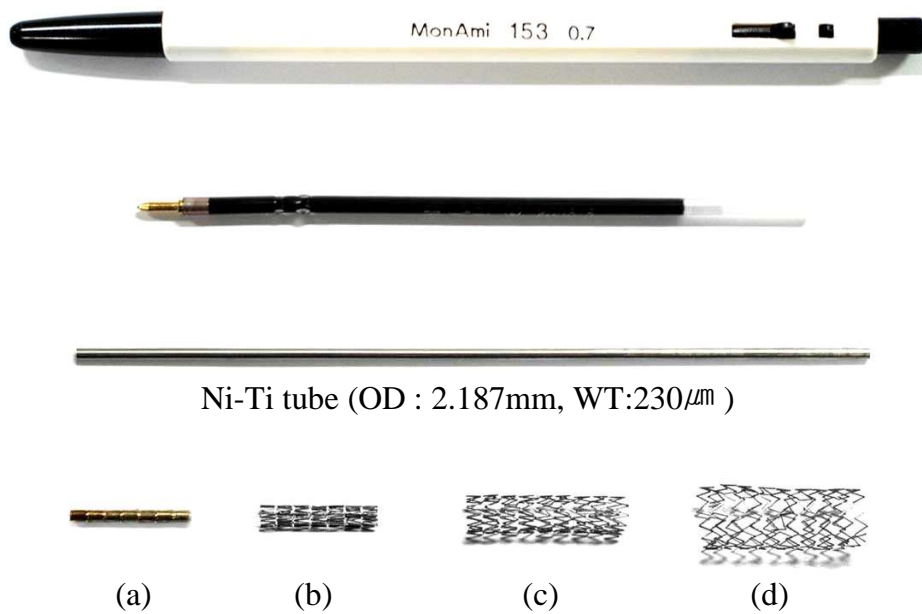


Fig. 4. 29. Photographs of extending stent; (a) as-slotted, (b) 3.5mm, (c) 5.0mm and (d) 8.0mm.

제 5 장 결 론

532nm 파장대의 Nd:YAG 레이저를 이용하여 직경 2.187mm 및 두께 0.230mm를 갖는 Ti-Ni계 형상기억합금 튜브를 출력 13 ~ 15W와 이송속도 1 ~ 4mm/sec의 공정변수를 두어 스텐트를 가공하여 가공품질의 비교 레이저 가공 전·후 및 변태온도의 변화, 확장 후 압축거동 및 전해연마 조건 등을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 13W인 경우 이송속도가 낮더라도 레이저 에너지 밀도가 낮아 튜브의 절단이 완전하지 못하고 레이저 가공 후 제거될 부분인 칩의 부분이 제거되지 않았으나 출력 14W의 경우 출력 13W에 비해 양호한 가공 품질을 얻을 수 있었으며 가공 후 절단부의 분리가 용이하였다. 출력 15W의 경우 13W 및 14W에 비하여 상대적으로 고출력에 해당되어 고열과 고압의 가스로 인하여 가공 후 제거될 칩 부분이 튜브안쪽 방향으로 열변형이 되어 휘어진 것이 관찰되었다.

(2) 레이저 가공된 스텐트의 전체적인 절단폭의 크기는 대략 25 ~ 40 μ m 범위이었으며 출력이 증가하거나 튜브 이송속도가 증가하면 절단 폭은 감소하였다. 즉 출력이 13W의 경우에는 절단폭은 27 ~ 32 μ m, 출력이 14W의 경우에는 절단폭은 29 ~ 36 μ m 그리고 출력이 15W의 경우에는 절단폭은 30 ~ 39 μ m로 증가 하였다.

(3) 레이저 가공한 스텐트의 경우 변태온도는 Ni-Ti계 합금 튜브의 경우보다 저온 측으로 저하하였으며 이와 같이 변태온도가 저하하는 정도는 튜브 이송속도가 감소할수록 더욱 커졌다. 출력 13W에 가공한 경우보다 14W 및 15W가 되면 변태온도는 약간 상승하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 변태온도의 상승은 상술한 바와 같이 레이저 가공 시 미세조직의 변화 즉 열영향부의 생성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

(4) 레이저 가공된 스텐트를 400 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C 및 600 $^{\circ}$ C에서 30분간 Ar 가스 분위기에서 어닐링된 스텐트 팽창을 위하여 500 $^{\circ}$ C에서 10분간 2회 어닐링한 결과 500 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 30분간 열처리한 스텐트의 경우에는 열처리 효과가 있었으나 60

0℃에서 열처리한 스텐트의 경우는 변태특성에 기인하지 않는다.

(5) 레이저 가공된 스텐트를 as-slotted 상태, 400℃, 500℃ 및 600℃로 열처리 후 내경을 5mm로 확장시킨 스텐트를 A_f 변태온도 직상온도인 +5℃ 보다 +10℃에서 압축 실험한 결과 5℃ 보다 10℃에서 하중이 더 컸다.

(6) 외경이 3.2mm, 두께가 200 μ m인 Ni-Ti계 합금 튜브를 전해액 $HClO_4$ + CH_3COOH 혼합용액으로 전해연마 온도에 10 ~ 30℃로 전압을 10 ~ 25V로 변화시켜 10초간 전해연마한 결과 전해액의 온도를 높여 20℃에서 전해연마한 경우로서 20V에서 양호한 전해연마 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Devesh Kothwala, Ankur Raval, Animesh Choubey, Chhaya Engineer and Haresh Kotadia, Trends Biomater, 19 (2006) 89.
2. D.Stoeckel, C. Bonsignore and S. Duda, Min Invas Ther & Allied Technol., 11 (2002) 140..
3. K. Gall, H. Sehitoglu, T. Chumlyakov and I. Kireeva, Acta Mater., 47 (1999) 1203.
4. K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu., Phys, Stat. Sol., 5 (1971) 457.
5. S. Miyazaki and C.M Wayman., Acta Metall., 36 (1988) 181.
6. S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka, Phil. Mag. A, 7 (1988) 467.
7. S. Miyazaki, Y Ohmi, K Otsuka, and Y. Suzuki, J de Phys., 43 (1982) C4-255.
8. T. Saburi and S. Nenno, J. de Phys., 43 (1982) C4-261.
9. 김환태, Ti-Ni계 형상기억합금의 물리야금특성, Reseat.
10. Thaddeus B. Massalski, Hiroaki Okamoto, P. Ro. Subrannianian, Linda Kacprzak, Binary alloy phase diagrams second edition, Metals Park, (1986) 2875.
11. Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka, Axta Matall., 31(1985) 49.
12. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, Materials Trans JIM, 31 (1990) 956.
13. T. Saburi, T. Takagaki, S. Nenno and K. Koshimo, Pros. MRS Int. Meet. Avd. Mater., shape Memory Materials, Tokyo (1955) 147.
14. T. Todoroki and H. Tamura, J, Jap.Inst. Metals, 50 (1986) 538.
15. Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, New York Academic Press, (1978) 74.
16. T. Saburi, S. Nenno, and c. M. Wayman, Proc. Int. Conf. on Martensitic

- Transformation (ICOMAT-79), Cambridge, MA., (1979) 619.
17. K. Otsuka, C. M. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press., (1998) 42.
 18. T. A. Schroeder and C. M. Wayman, Acta metall., 26 (1978) 1745.
 19. K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu, Acta Metall., 27 (1979) 585.
 20. K. Otsuka and K. Shimizu, Int. Metals Rev., 31 No.3 (1986) 93.
 21. David R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, Third Edition, Taylor & Francis., (1995) 165.
 22. D. Stoeckel, C. Bonsignore and S. Duda, Min. Invas. Ther & Allied Technol., 11 (2002) 138~134.
 23. Poncin, P. Ferrier, D. Loshakove, A. proft, J. Meyer-Kobbe, C. Inernational "Organization on Shape Memory and Superelastic Technologies", (2000) 478~479.
 24. 이백연, "레이저 가공학", 삼성북스 (2005).
 25. 김도훈, "최신레이저 가공학", 경문사 (1990).
 26. Steen W M, "Laser material processing", Springer Verlag., (1991).
 27. Einstein A, Z., Phys. (1917) 18~121.
 28. Kopfermamm H, Ladenburg R, Phys. Chem. Abt., (1928) 139~375 .
 29. Maiman T H, Nature London., (1960) 187~493.
 30. Anderson, D. W., Brown, E. H., and Peterson, F. P. Bulletin of the American Mathematical Society., (1966) 72, 256.
 31. J Dutta majumdar and I manna, Sadhana., 28 (2003) 499.
 32. 김강, 레이저 가공기술, (주)한국산업정보센터, (2000) 100.
 33. S. S. Charsnhan, "Lasers in Industry", van Nostrand Reinhold, (1972).
 34. W. Kning, "List of Terminology for laser Beam Cutting", CTRP Technical Reports, 32 (1988) 26~29.

35. D. M. Rossker, "New Laser Processing Developments in the Automotive Industry", Laser handbook, (1999).
36. J. F. Ready, "Industrial Applications of Laser", Academic Press (1978)
37. S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka, Phil. Mag. A, (1988) 57, 467.
38. P. A. Jacqnet, Met, review 1 (1956) 156..
39. W. J. McG. Tegart, Electrolytic and Chemical Polishing of Metals(london, Pergamon Press) (1956).

부 록

Fig. A1. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+5^\circ\text{C}$ (OD: 1.979mm WT: $100\mu\text{m}$); (a) 36.37°C , (b) 42.77°C , (c) 22.93°C and (d) -8.67°C .

Fig. A2. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 1.979mm WT: $100\mu\text{m}$); (a) 41.37°C , (b) 47.77°C , (c) 27.93°C and (d) -3.67°C .

Fig. A3. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+5^\circ\text{C}$ (OD: 2.187mm WT: $230\mu\text{m}$); (a) 43.23°C , (b) 50.32°C , (c) 21.99°C and (d) 7.72°C .

Fig. A4. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 2.187mm WT: $230\mu\text{m}$); (a) 48.23°C , (b) 55.32°C , (c) 26.99°C and (d) 12.72°C .

Fig. A5. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+5^\circ\text{C}$ (OD: 2.268mm WT: $200\mu\text{m}$); (a) 53.21°C , (b) 53.67°C , (c) 20.03°C and (d) -0.31°C .

Fig. A6. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 2.268mm WT: $200\mu\text{m}$); (a) 58.21°C , (b) 58.67°C , (c) 25.03°C and (d) 4.69°C .

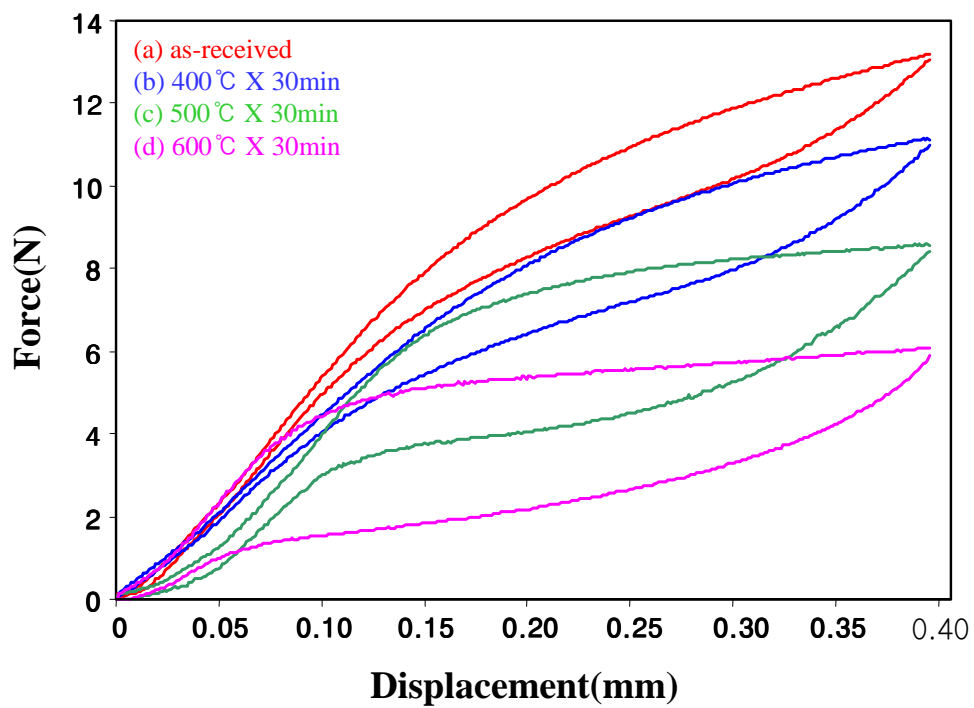


Fig. A1. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+5^\circ\text{C}$ (OD: 1.979mm WT: 100 μm); (a) 36.37 $^\circ\text{C}$, (b) 42.77 $^\circ\text{C}$, (c) 22.93 and (d) -8.67 $^\circ\text{C}$.

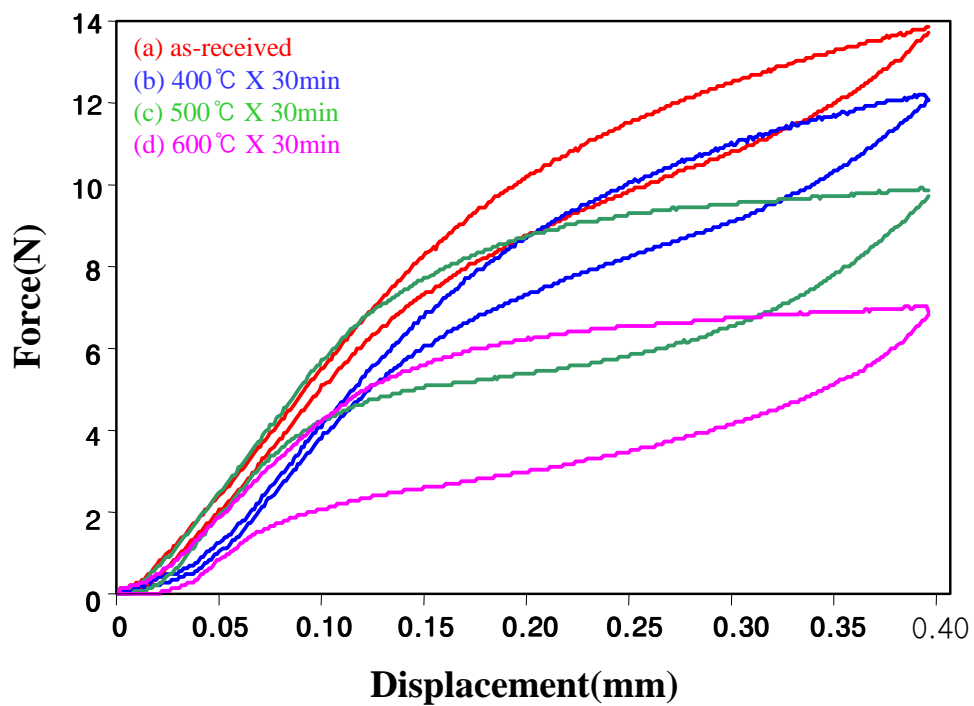


Fig. A2. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 1.979mm WT: $100\mu\text{m}$); (a) 41.37°C , (b) 47.77°C , (c) 27.93°C and (d) -3.67°C .

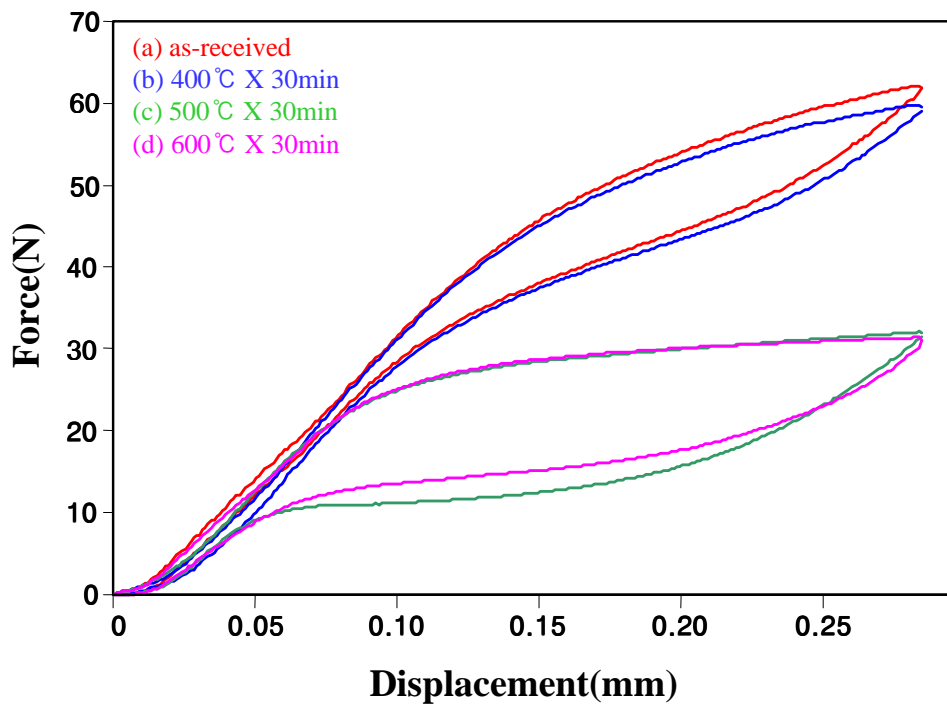


Fig. A3. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+5^\circ\text{C}$ (OD: 2.187mm WT: 230 μm); (a) 43.23 $^\circ\text{C}$ m (b) 50.32, (c) 21.99 and (d) 7.72 $^\circ\text{C}$.

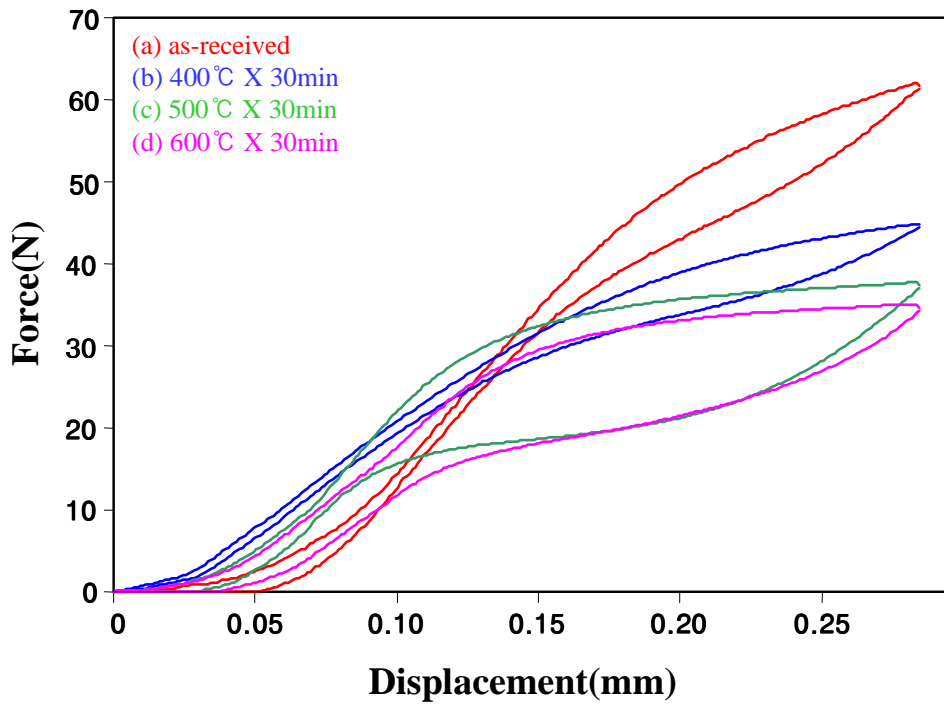


Fig. A4. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 2.187mm WT: 230 μm); (a) 48.23 $^\circ\text{C}$, (b) 55.32 $^\circ\text{C}$, (c) 26.99 $^\circ\text{C}$ and (d) 12.72 $^\circ\text{C}$.

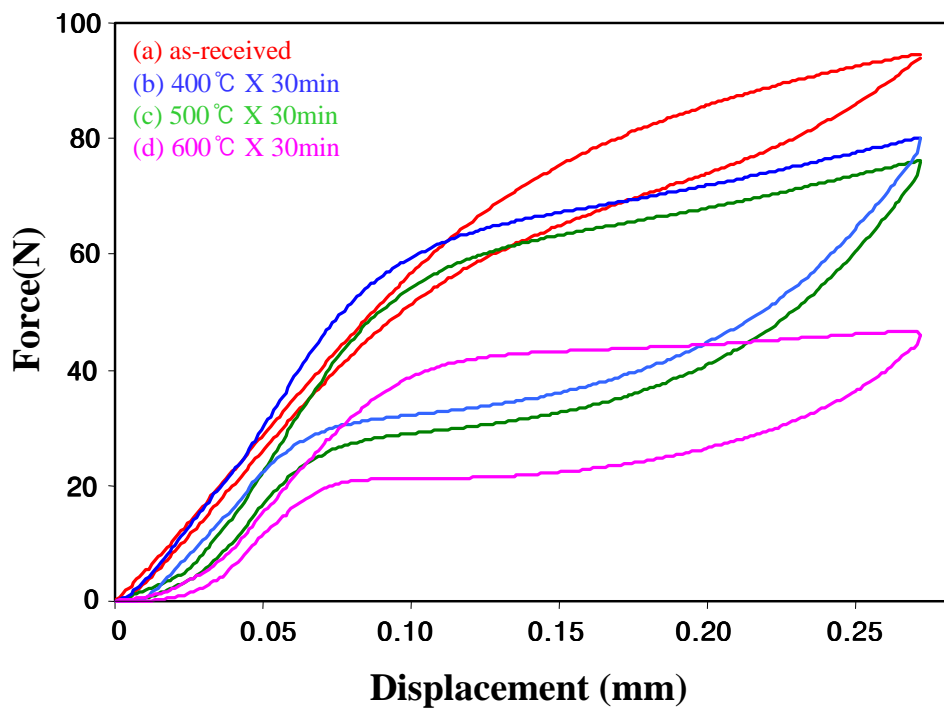


Fig. A5. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_T+5^\circ\text{C}$ (OD: 2.268mm WT: $200\mu\text{m}$); (a) 53.21°C , (b) 53.67°C , (c) 20.03°C and (d) -0.31°C .

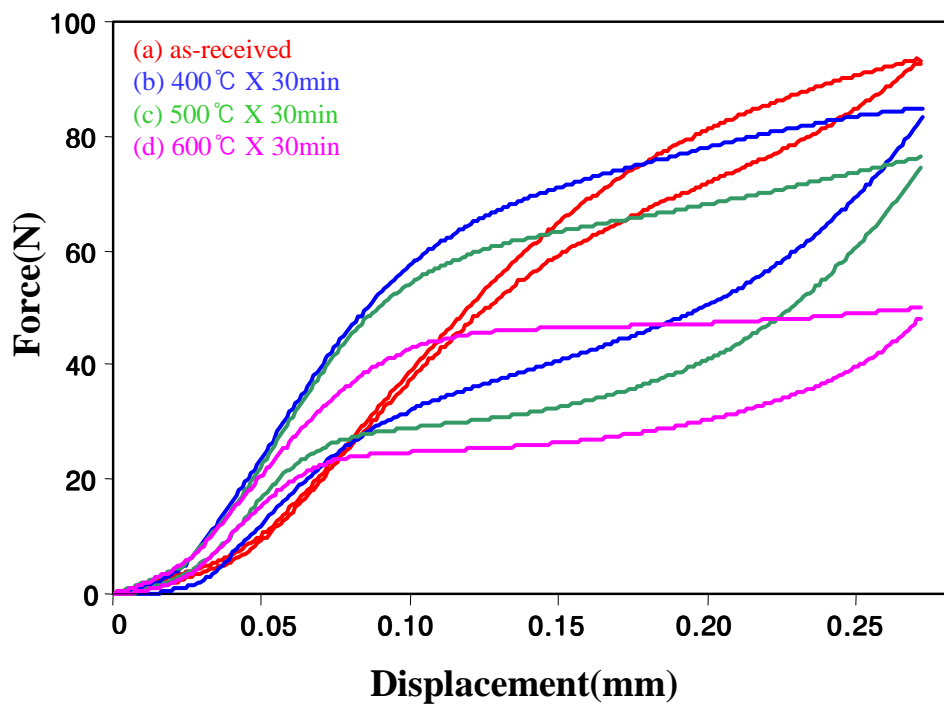


Fig. A6. Force-Displacement curve with Ni-Ti tube at $A_f+10^\circ\text{C}$ (OD: 2.268mm WT: 200 μm); (a) 58.21 $^\circ\text{C}$, (b) 58.67 $^\circ\text{C}$, (c) 25.03 $^\circ\text{C}$ and (d) 4.69 $^\circ\text{C}$.

감사의 글

이 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 아낌없는 지도를 하여주신 장우양 교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 논문심사과정을 통하여 세심한 지도와 조언을 해주신 백승남, 강조원 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 학위과정 동안 많은 가르침을 주신 금속재료공학과 박사호, 이길홍, 추현식, 고제만, 박창선, 성백섭 교수님들께도 감사를 드립니다.

신소재공학과 이종국, 양권승 교수님, 광주기능대 은상원 교수님, 인천기능대 조무현 교수님 그리고 조선이공대학 박윤규 교수님께 감사를 드립니다. 실험에 많은 도움을 주신 (주)UBprecision 이상용 이사님 이하 직원분들께 감사를 드립니다.

항상 고마운 사촌동생 박종태, 박종문, 항상 아낌없는 응원과 격려로 대해준 친구 강경윤, 김명호, 김비룡, 박미영, 박민수, 박형규, 송진홍, 유중근, 유효진, 정남호, 정현신, 주경태, 최용준, 홍민성, 황준, M. Kabilan, 후배 장창배, 박용 선배님, 박은수 선생님, RIM(지능재료연구회)실 후배들 그리고 초등교사가된 동생 김미림에게도 감사를 드립니다.

대학원 생활에서 많은 도움을 준 우리 물리야금실험실 김경훈 선배님, 후배 김미선, 이유라, 최운길, 그리고 윤성식에게도 감사를 드립니다. 그리고 지면에 열거하지 못한 분들께도 감사를 드립니다.

끝으로 항상 자랑스럽게 생각해주시고 믿어주신 부모님, 동생 박유미, 박정원에게 이 논문을 바칩니다.

「본 논문의 일부내용은 광주지역 첨단부품·소재산업육성사업의 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.」

2006년 11월

박 정 수 드림

저작물 이용 허락서

학 과	첨단소재공학과	학 번	20057295	과 정	석 사
성 명	한글 : 박정수 한문 : 朴鉦壽 영문 : Park Jeong-Su				
주 소	전남 여수시 덕충동 1735-15번지 14통 1반				
연락처	E-MAIL : jspark-kr@hanmail.net				
논문제목	한글: Ni-Ti계 합금 튜브의 레이저 정밀 가공 특성에 미치는 공정조건의 영향 영문: Effect of working parameters on the Laser Cutting Characteristics of Ni-Ti based Alloy Tubes				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 조건부 동의() 반대()

2007년 2월 일

저작자 : 박 정 수 (인)

조선대학교 총장 귀하