



مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌های نیتریدی در آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن ریختگی نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده

فائزه اسکندری*، فخرالدین اشرفی‌زاده و عبدالمجید اسلامی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

واژگان کلیدی:

به منظور بهبود ویژگی‌های عملکردی آلیاژهای کبالت-کروم-مولیبدن که در ساخت قطعات حساس مهندسی و پزشکی به کار می‌روند، تاکنون فرایندهای متنوعی در حوزه مهندسی سطح مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در پژوهش حاضر، تأثیر نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای 450°C بر ریزساختار و توپوگرافی سطح نمونه‌های ریختگی این آلیاژ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. برای مشخصه‌یابی ساختار اولیه زیرلایه، از متالوگرافی همراه با تکنیک پراش الکترون برگشتی (EBSD) و برای آشکارسازی مرز دانه‌ها و تعیین اندازه دانه‌های آلیاژ کبالت از روش اچ پلاسمایی استفاده شد. تحلیل EBSD نشان داد که ریزساختار شامل 68% فاز γ و 32% فاز ϵ است که با نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) تطابق دارد. بررسی مقاطع عرضی با میکروسکوپ الکترونی روبشی، لایه نیتریدی متشکل از دو بخش لایه ترکیبی و لایه نفوذی را نشان داد. پراش پرتو ایکس حاکی از حضور فازهای نیتریدی در لایه ترکیبی بود و Co_2N را آشکار ساخت، در حالی که GIXRD نشان داد که لایه خارجی عمدتاً از CrN تشکیل شده است. ضخامت کل لایه نیتریدی با افزایش زمان نیتروژن‌دهی از ۵ به ۱۰ ساعت از حدود $12\ \mu\text{m}$ به بیش از $20\ \mu\text{m}$ (بیش از $1/5$ برابر) افزایش یافت. با تشکیل ذرات نیتریدی پس از اعمال فرایند نیتروژن‌دهی روی سطح، زبری سطح از $0.04\ \mu\text{m}$ به $0.1\ \mu\text{m}$ افزایش یافت، اما افزایش زمان نیتروژن‌دهی اثر چندانی روی زبری آلیاژ نشان نداد. بر اساس یافته‌های پژوهش حاضر، نیتروژن‌دهی پلاسمایی دمای پایین را می‌توان فرایندی مؤثر برای بهبود خواص سطحی این آلیاژ پایه کبالت به‌شمار آورد.

آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن
ریختگی
نیتروژن‌دهی پلاسمایی
لایه نیتریدی
ریزساختار

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۳/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۱۸

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2063684.1654

Structural Characterization of Nitride Layers in Plasma-Nitrided Cast Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy

Abstract

To enhance the performance characteristics of cobalt-chromium-molybdenum alloys used in critical engineering and biomedical components, various surface engineering processes have been investigated. In this study, the effect of plasma nitriding at 450°C on the microstructure and surface topography of cast CoCrMo alloy samples was examined. The initial substrate microstructure was characterized using optical metallography and electron backscatter diffraction (EBSD), with plasma etching employed to reveal grain boundaries and determine grain sizes. EBSD analysis revealed a microstructure comprising 68% γ -phase (FCC) and 32% ϵ -phase (HCP), consistent with X-ray diffraction (XRD) results. Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) showed a nitrided layer consisting of a compound layer and a diffusion zone. XRD confirmed the presence of nitride phases in the compound layer, identifying Co_2N , while grazing-incidence XRD (GIXRD) indicated that the outer layer was primarily composed of CrN. The total nitrided layer thickness increased by approximately 1.67 times, from $\sim 12\ \mu\text{m}$ after 5 hours to over $20\ \mu\text{m}$ after 10 hours of plasma nitriding. Nitride particles formed on the surface post-nitriding, increasing surface roughness (Ra) from $0.04\ \mu\text{m}$ to $0.1\ \mu\text{m}$, though extended nitriding time had minimal impact on roughness. Based on these findings, low-temperature plasma nitriding is an effective process for improving the surface properties of cobalt-based alloys.

Keywords: : Cast cobalt-chromium-molybdenum alloy; Plasma nitriding; Nitride layer; Microstructure; Surface topography.

* Corresponding author E-mail: f.eskandari70@yahoo.com.

استفاده می‌شوند. نیتروژن‌دهی پلاسمایی (معمولاً DC) در ناحیه تخلیه نورانی غیرنرمال^۸ انجام می‌گیرد، جایی که قطعه کار برای نیتريد شدن کاملاً بایون‌های پراثری پوشانده می‌شود و به علت واکنش بین نیتروژن یونیزه شده در پلاسما و سطح قطعه کار، نیتروژن شروع به نفوذ درون نمونه می‌کند. نیتروژن جذب شده یک منطقه غنی از نیتروژن را تشکیل می‌دهد که لایه یا منطقه نیتريد^۹ نامیده می‌شود. اگر مقدار نیتروژن در سطح به اندازه کافی بالا باشد، نیتريد‌ها رسوب خواهند کرد [۱۶]. اکثر محققان از این فرایند در دماهای ۵۰۰ °C و بالاتر برای آلياژهای پایه کبالت استفاده کرده‌اند.

مزیت‌های نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای پایین (۴۵۰ °C یا کمتر)، در مقایسه با انجام همان فرایند در دماهای بالاتر، شامل کاهش اعوجاج حرارتی، رسوب کمتر نیتريد کروم و در نتیجه حفظ مقاومت به خوردگی، کنترل بهتر فرایند، کاهش هزینه‌ها و کیفیت سطحی بهتر می‌باشد [۱۷-۱۹]. با این حال، نیتروژن‌دهی در دمای پایین می‌تواند عمق لایه نیتريدی نسبتاً کمی ایجاد کند که ظرفیت تحمل بار محدودی دارد و ممکن است برای بسیاری از کاربردها کافی نباشد. تحقیقات اخیر عملکرد سطحی، رفتار الکتروشیمیایی و تریبوخوردگی آلياژ CoCrMo را مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۰-۲۳]، اما در مورد تاثیر نیتروژن‌دهی پلاسمایی نتایج پژوهشی کمتری انتشار یافته است. نیتروژن‌دهی پلاسمایی با نفوذ اتم‌های نیتروژن به درون آلياژ CoCrMo، لایه‌ای مقاوم و سخت ایجاد می‌کند [۲۴]. بر اساس گزارش‌های منتشرشده، این آلياژها پس از فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، افزایش میکروسختی و مقاومت به سایش را نشان می‌دهند. میزان بهبود وابسته به

آلياژهای کبالت-کروم-مولیبدن ریختگی از مواد پرمصرف و مهم در ساخت ایمپلنت‌ها به‌شمار می‌آیند [۱] و در میان این گروه ASTM F-75 یک آلياژ بیوپزشکی با استحکام کششی، خستگی و مقاومت به خوردگی بالا است. این آلياژ به‌طور گسترده در تولید پروتزه‌های متحمل بار^۱ مثل ایمپلنت‌های مفصل ران (عمدتاً به‌عنوان سر رانی^۲ در تعویض کامل مفصل ران و قطعه ران) استفاده می‌شود [۲، ۳]. موانع اصلی و نگرانی‌های پزشکی استفاده از ایمپلنت‌های تولید شده از آلياژهای CoCrMo از دست رفتن ماده توسط مکانیزم‌های تخریب سایش، خوردگی، تریبوخوردگی و کاهش زیست سازگاری ناشی از آزاد شدن یون‌های فلزی در بدن است. این موارد طول عمر ایمپلنت‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳-۵].

برای بهبود خواص سطحی آلياژهای CoCrMo در تحقیقات پیشین روش‌های مختلفی شامل نیتروژن‌دهی گازی، نیتروژن‌دهی پلاسمایی^۳، کربن‌دهی پلاسمایی^۴، نیتروژن‌دهی/ کربن‌دهی پلاسمایی [۶]، نیتروژن‌دهی یونی پلاسمایی با شدت بالا^۵ [۷]، کاشت یون [۸]، بوردهی^۶ [۹]، اکسیژن‌دهی [۱۰]، روش نوین نیتروژن‌دهی پراکنشی مغناطیسی ضربه‌ای قدرت بالا^۷ (HIPIMS) [۲]، ذوب سطحی با لیزر [۱۱]، اعمال پوشش‌های سخت TiN [۱۲] و DLC [۱۳، ۱۴] بررسی شده‌اند. نیتروژن‌دهی از جمله عملیات ترموشیمی است که به اتم‌های نیتروژن اجازه می‌دهد در سطح فلز برای تشکیل ساختاری سخت و مقاوم به سایش نفوذ کنند [۱۵]. نیتروژن‌دهی پلاسمایی روشی است که در آن یون‌های نیتروژن به‌طور موثری برای بهبود خواص سطحی بیومواد

^۶ Boronizing

^۷ High Power Impulse Magnetron Sputtering nitriding

^۸ Abnormal glow discharge

^۹ Nitrided layer or zone

^۱ Load-bearing prostheses

^۲ Femoral head

^۳ Plasma nitriding

^۴ Plasma carburizing

^۵ High intensity plasma ion nitriding

زمان و دمای نیتروژن‌دهی و غلظت نیتروژن در گاز فرایند است [۱۵، ۲۵-۳۰].

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- نمونه سازی زیرلایه

آلیاژ ASTM F-75 با دو مرحله ذوب در کوره ذوب القایی خلاء (VIM^۱) با ظرفیت ۵ کیلوگرم و توان ۵۰ کیلووات و تحت اتمسفر گاز خنثی آرگون تولید شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ توسط طیف سنج نوری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. برش آلیاژ با استفاده از وایرکات انجام شد. نمونه‌ها تا رفع کامل اثر وایرکات با استفاده از کاغذ سنباده ۸۰ سنباده‌زنی شدند. برای بررسی ریزساختار، نمونه‌ها با کاغذهای ۸۰، ۱۸۰، ۳۲۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سنباده زده شد. پس از پولیش نمونه‌ها با پودر آلومینا و ایجاد سطح مناسب برای مشاهده ریزساختار، نمونه‌ها با محلول $5\text{ml HCl} + 95\text{ml H}_2\text{O}$ در ولتاژ ۵ ولت و به مدت ۲۰ ثانیه الکترواچ شدند. برای بررسی بیشتر ریزساختار، میکروآنالیز EDS از چندین نقطه گرفته شد و برای آشکارسازی مرزخانه‌ها از روش اچ پلاسمايي استفاده شد.

اگرچه نیتروژن‌دهی پلاسمايي به‌عنوان فرایندی تثبیت‌شده برای بهبود خواص سطحی آلیاژهای آهنی شناخته می‌شود، مرور منابع پیشین نشان‌دهنده وجود نتایج متضاد درباره کاربرد این روش در آلیاژهای کبالت است. با در نظر گرفتن کمبود مطالعات جامع در خصوص آلیاژ کبالت F75 تحت شرایط نیتروژن‌دهی پلاسمايي دمای پایین، نیاز به کارهای پژوهش بیشتر در این زمینه وجود دارد. با توجه به اینکه این آلیاژ در اغلب موارد به‌صورت ریختگی به‌کار می‌رود، در پژوهش حاضر با هدف بهبود خواص سطحی آلیاژ کبالت-کروم-مولیبدن ریختگی، از فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمايي در دمای نسبتاً پایین استفاده شد و با روش‌های

گوناگون مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌های نیتريدی انجام گرفت. در این پژوهش تأثیر نیتروژن‌دهی پلاسمايي دمای پایین بر توپوگرافی ترکیبی میکرو/نانو، تشکیل لایه‌های نیتريدی، عمق نفوذ و ترکیب شیمیایی لایه نفوذی در آلیاژ CoCrMo به‌طور دقیق‌تری مورد ارزیابی قرار گرفته است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ پایه (توسط طیف سنج نوری)

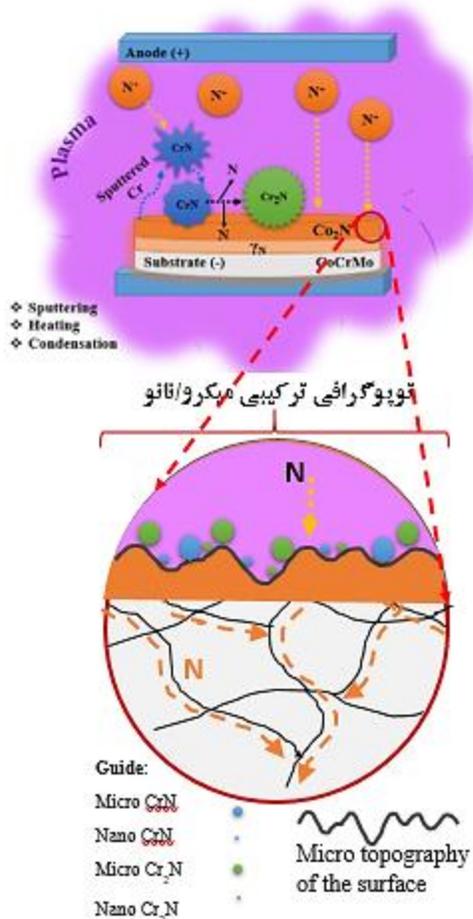
عنصر	Co	Cr	Mo	C	Si	Mn	Ni	Cu	W	Fe	Ta
wt%	۶۳/۷	۲۹/۵	۶/۲۱	۰/۰۵	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۲۰	۰/۰۴

۲- فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمايي

برای ایجاد سطوح ترکیبی میکرو/نانو با نیتروژن‌دهی پلاسمايي، ابتدا نمونه‌ها با سنباده ۸۰۰ برای دستیابی به توپوگرافی پایه سنگ‌زنی شدند. از آن‌جا که نیتروژن‌دهی

فرایندی کنترل‌شده توسط نفوذ است [۳۱]، مطابق قانون دوم فیک و معادلات ۱ و ۲، سه عامل دما، زمان و غلظت گاز به‌طور قابل توجهی بر آن تأثیر می‌گذارند. در این معادلات D ضریب نفوذ (m^2/s)، T دمای مطلق کلویین (K) است، R ثابت

^۱ Vacuum Induction Melting



شکل ۱. شماتیکی از نیتروژن‌دهی پلاسمایی آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن.

۲-۳- مشخصه‌یابی سطوح

برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها، پس از متالوگرافی، از چند نقطه تصاویر میکروسکوپی نوری (با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Nikon EPIPHOT 300)، تصاویر الکترونی روبشی مجهز به سیستم آنالیز EDS (با استفاده از میکروسکوپ SEM مدل Philips XL30 و ولتاژ ۳۰kV) و الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱ تهیه شد. با استفاده از روش الکتروچاپ شیمیایی ساختار دندردیتی نمونه به‌خوبی آشکار شد. روش‌های مختلف اچ و الکتروچاپ

جهانی گازها Q انرژی فعال‌سازی نفوذ (J/mol) ، عمق نفوذ x (m) و t زمان (s) است.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (۱) \quad [۳۲]$$

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (۲) \quad [۳۳]$$

پس از انجام آزمون‌های مقدماتی، با هدف ارزیابی اثر زمان، فرایند نیتروژن‌دهی به روش پلاسمای در دمای ثابت $۴۵۰\text{ }^\circ\text{C}$ در دو زمان ۵ و ۱۰ ساعت روی نمونه‌ها اعمال شد. مطالعات نشان می‌دهند که در دماهای کمتر از $۴۵۰\text{ }^\circ\text{C}$ لایه نفوذی با حداقل میزان فازهای نیتریدی (و حتی در مواردی بدون فازهای نیتریدی) تشکیل می‌شود [۲۸، ۳۴]. به همین علت دمای $۴۵۰\text{ }^\circ\text{C}$ انتخاب شد. قبل از شروع فرایند نیتروژن‌دهی، فرایند اسپاترینگ با هدف حذف لایه اکسیدی و آلودگی‌های سطحی که مانع از نفوذ نیتروژن می‌شوند [۳۵، ۳۶] با استفاده از مخلوط گاز آرگون و هیدروژن به مدت ۱ ساعت انجام شد. نیتروژن‌دهی پلاسمایی در یک محفظه با جداره‌ی سرد و منبع تغذیه پالسی جریان مستقیم (DC) انجام شد؛ در طول فرایند، ولتاژ بایاس ۴۸۰ تا ۵۰۰ ولت به کاتد (نمونه‌ها) اعمال گردید. پیش از شروع نیتروژن‌دهی، محفظه تا فشار اولیه‌ی ۰/۰۵ میلی‌بار تخلیه شد. گازهای فرایندی شامل نیتروژن و هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ بودند که به ترتیب با نرخ‌های جریان ۱/۲ و ۰/۳ لیتر بر دقیقه تزریق شدند. هر دو گاز از یک لوله‌ی گرم عبور داده شدند تا رطوبت آن‌ها قبل از ورود به محفظه حذف شود. گرمایش نمونه‌ها صرفاً از طریق بمباران اتم‌ها و یون‌ها در جو پلاسمای صورت گرفت و هیچ‌گونه گرمادهی کمکی به کار گرفته نشد. شماتیکی از نیتروژن‌دهی پلاسمایی آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن در شکل ۱ نشان داده شده‌است. پس از نیتروژن‌دهی، نمونه‌ها در داخل محفظه به دمای محیط رسیدند و از دستگاه خارج شدند.

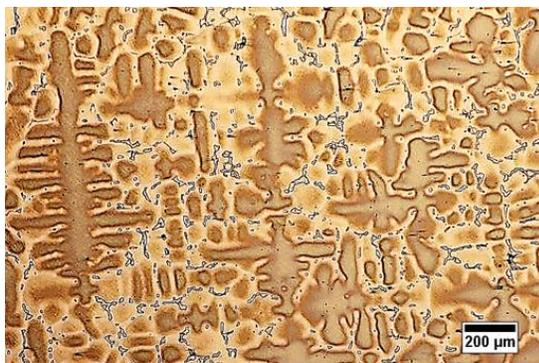
^۱ Field emission scanning electron microscope

زبری نمونه‌ها با استفاده از زبری سنج مکانیکی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار و مشخصه‌های سطح آلیاژ پایه

تصویر میکروسکوپی نوری آلیاژ پس از الکترواچ در شکل ۲ ساختار دندردریتی ناشی از ریخته‌گری را نشان می‌دهد که نشان دهنده فازهای غنی از کبالت می‌باشد. برای بررسی بیشتر ریزساختار، آنالیز EDS از نقاط مختلف گرفته شد که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. در این آزمون spot size حداقل مقدار ممکن انتخاب شده است. اما با توجه به احتمال خوانش عناصر از مناطق اطراف، نتایج این آنالیز تقریبی اعلام می‌شود. همان‌طور که در نتایج آنالیز دیده می‌شود در آلیاژ مورد بررسی کاربیدی مشاهده نشد که به نظر می‌رسد علت آن کم بودن مقدار کربن باشد. آنالیز دندردریت‌ها و نواحی بین دندردریتی نشان می‌دهد که هر دو ناحیه شامل عناصر کبالت، کروم و مولیبدن ((Co(CrMo)، و غنی از کبالت هستند. همچنین این آنالیز، تشکیل اکسیدها در آلیاژ پایه را تایید می‌کند.



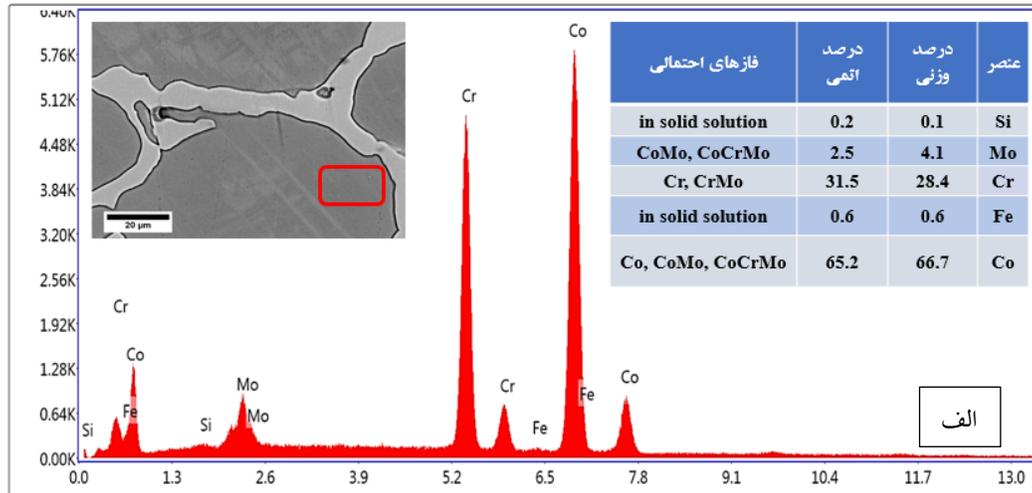
شکل ۲. تصویر میکروسکوپی نوری ریزساختار آلیاژ ریخته‌گری.

شیمیایی برای مشاهده مرزدانه‌ها در نمونه ریخته‌گری مورد استفاده قرار گرفتند، اما هیچ کدام منجر به آشکارسازی مرزدانه‌ها نشدند. برای مشاهده مرزدانه‌ها از دو روش اچ پلاسمایی و پراش الکترون‌های برگشتی (EBSD)^۱ استفاده شد.

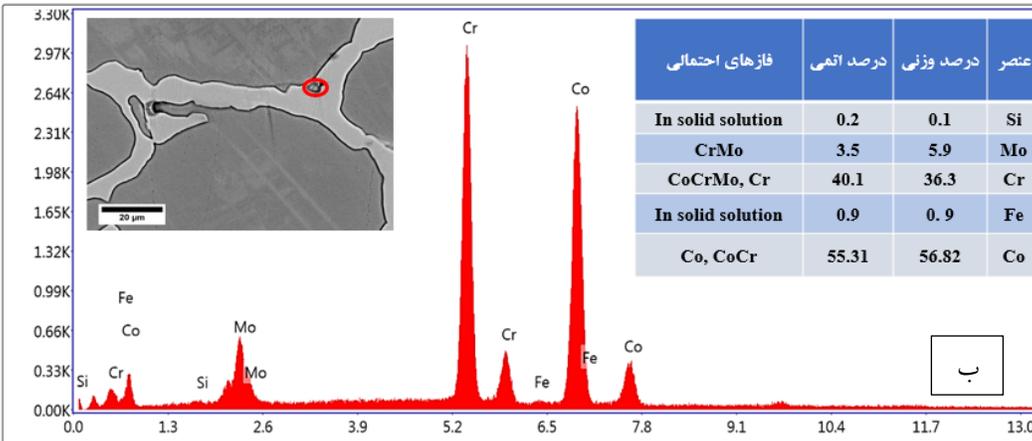
روش اچ پلاسمایی فرایندی برای حذف مواد از سطح است. این روش شامل واکنشی سطحی است که با پلاسمای گازی اچ می‌شود تا محصول فراری تشکیل شود که از طریق یک سیستم خلا خارج می‌شود. در این پژوهش، اچ پلاسمایی با استفاده از گاز آرگون به مدت ۲ ساعت انجام شد. مکانیزم بدین صورت است که در محفظه، گاز آرگون یونیزه می‌شود و از آن‌جا که نمونه دارای نقش کاند است، یون‌های آرگون به سمت آن شتاب می‌گیرند و سطح آن را بمباران می‌کنند. اتم‌های سطحی که دارای انرژی بالاتری هستند از سطح کنده شده و اتم‌های دارای انرژی کمتر روی سطح باقی می‌مانند و حذف انتخابی مرزدانه بدین شکل رخ می‌دهد. در نتیجه اختلاف سطح بین مرزدانه و داخل دانه ایجاد شده که منجر به آشکارسازی مرزدانه‌ها می‌گردد.

برای تعیین ضخامت لایه نیتریدی تشکیل شده، نمونه‌ها سنباده‌زنی و پولیش شدند. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نرم‌افزارهای Tsview و Image j متوسط ضخامت لایه نیتریدی تعیین شد. فازهای تشکیل شده در زیرلایه و در لایه‌های سطحی نمونه‌های نیتریده شده توسط الگوهای پراش پرتو ایکس (با استفاده از دستگاه مدل Philips X'PERT با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA) در حالت معمولی و زاویه کم (Grazing Incident XRD) مورد بررسی قرار گرفت. سپس

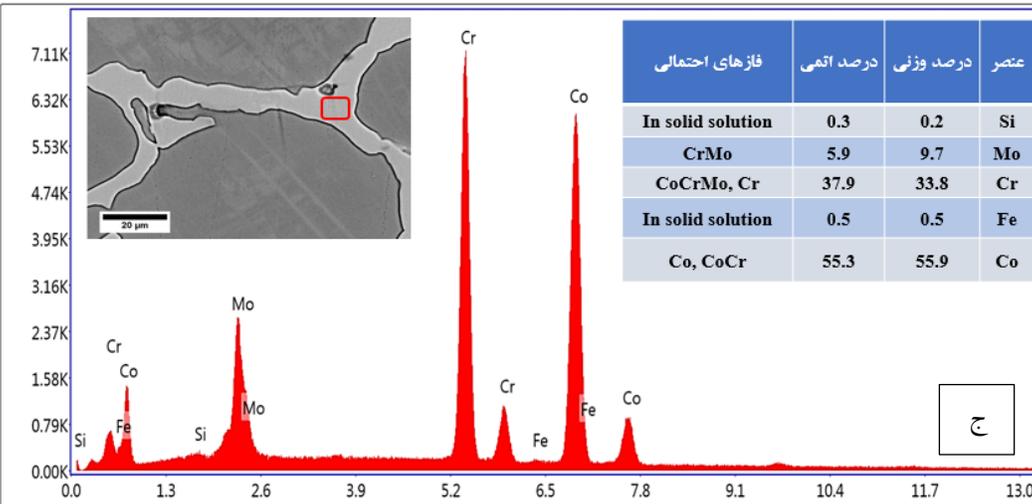
^۱ Electron Backscatter Diffraction (EBSD)



Lsec: 10.4 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2B Det



Lsec: 7.1 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2B Det



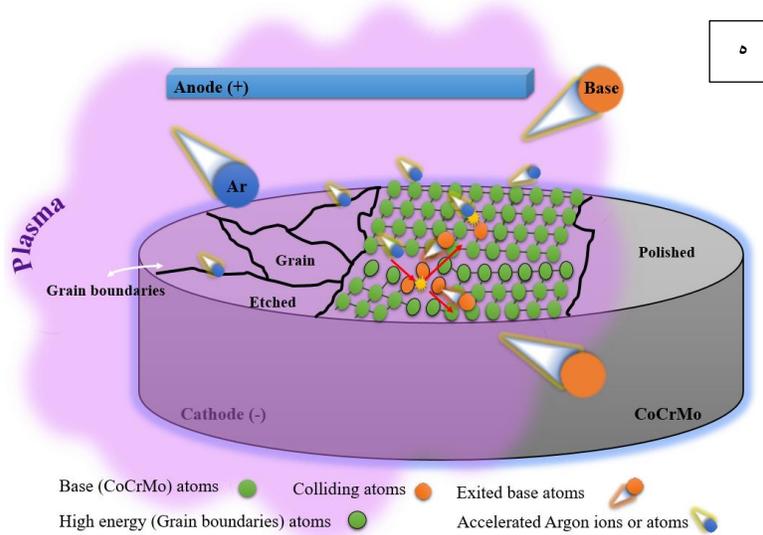
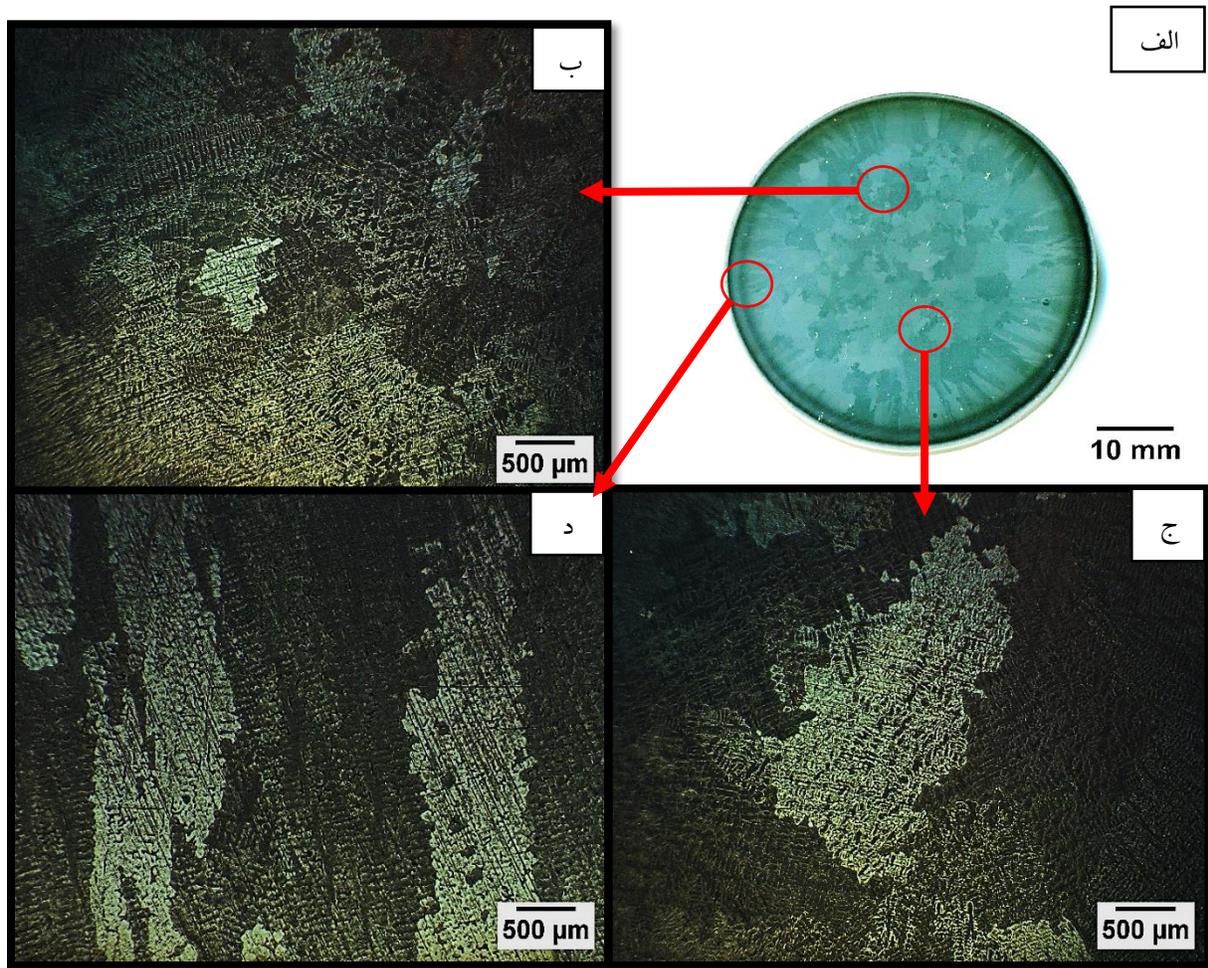
Lsec: 14.2 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2B Det

شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی آلیاژ کبالت-کروم-مولیبدن ریختگی و آنالیز EDS از نواحی مختلف: الف) زمینه آلیاژ، ب) ذره و ج) داخل دندریت.

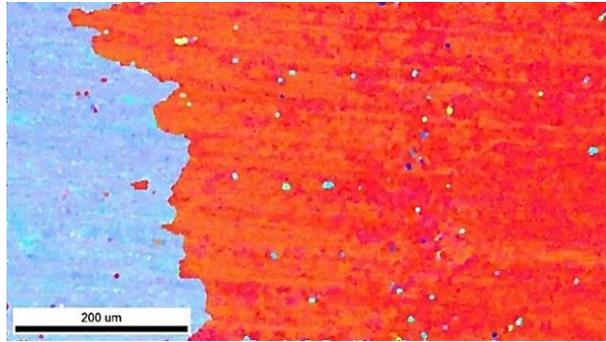
۳-۲- ساختار و ترکیب لایه‌های نیترویدی

پس از اعمال نیتروژن‌دهی پلاسمایی، لایه‌های نیترویدی تشکیل شدند. شکل ۷ لایه‌های نیترویدی تشکیل شده در اثر فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دو زمان ۵ و ۱۰ ساعت و با ترکیب گاز H_2 ۲۰٪ - N_2 ۸۰٪ را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها به ترتیب C80-5 و C80-10 نام‌گذاری شدند. در هر دو حالت حداقل ۲۰ نقطه انتخاب و ضخامت لایه در آن‌ها توسط نرم افزارهای Tsview و Image j اندازه‌گیری شد. در نیتروژن-دهی پلاسمایی و کارهای تقریباً مشابه مانند روش HIPIMS گزارش شده است که منطقه نیتروید شده شامل دو لایه ترکیبی و نفوذی است [۳، ۲۹]. متوسط ضخامت لایه سخت شده در نمونه C80-5، $1/3 \pm 12/5 \mu m$ بود که حدود ۹ میکرون آن لایه ترکیبی است و لایه نفوذی به ضخامت حدود ۳ میکرون زیر آن قرار گرفته است. در نمونه C80-10، میانگین ضخامت لایه سخت شده $2 \pm 20/4 \mu m$ بود که حدود ۱۸ میکرون آن لایه ترکیبی است و لایه نفوذی ضخامتی حدود ۲ میکرون دارد. شکل ۸ لایه ترکیبی و لایه نفوذی تولید شده در هر دو نمونه را نشان می‌دهد. براساس پژوهش‌های متعدد قبلی، بیان شده است که به‌طور کلی ضخامت لایه ترکیبی در یک زمان ثابت با افزایش دما و در یک دمای ثابت با افزایش زمان نیتروژن‌دهی افزایش می‌یابد [۲۶، ۲۷، ۳۰]. در مورد تاثیر دما و زمان بر لایه نفوذی در آلیاژ کبالت-کروم -مولیبدن اطلاعات زیادی انتشار نیافته است و تناقض‌هایی نیز در کارهای پژوهشگران قبلی دیده می‌شود [۱۵، ۴۳، ۴۴]. نتایج کار حاضر نشان داد که با افزایش زمان فرایند، ضخامت لایه ترکیبی افزایش و ضخامت لایه نفوذی کاهش می‌یابد؛ این وضعیت به دلیل میل ترکیبی شدید نیتروژن با کروم است که با حالتی که در نیتروژن‌دهی فولادها پدید می‌آید تفاوت دارد.

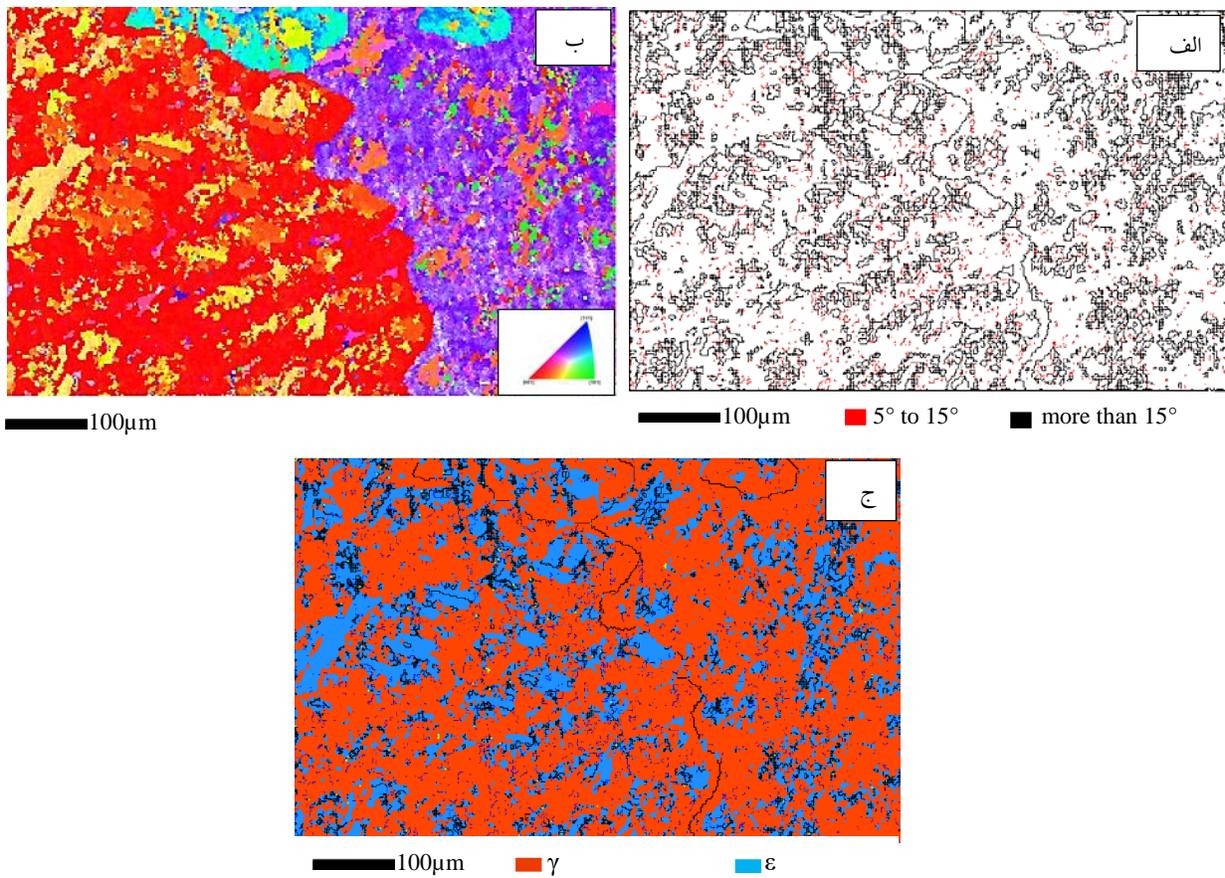
شکل ۴ ریزساختار آلیاژ ریختگی پایه، آشکار شده توسط روش اچ پلاسمایی را نشان می‌دهد. تصاویر ۴-ب تا ۴-د با استفاده از استریوسکوپ تهیه شده‌اند. با استفاده از نرم افزارهای Tsview و Image J عرض متوسط دانه‌های ستونی $256/6 \pm 913/4 \mu m$ و عرض میانگین دانه‌های هم محور $379/1 \pm 1097/2 \mu m$ تعیین شد که نشان دهنده دانه‌های درشت و توزیع ناهمگن اندازه دانه‌هاست که در ساختارهای ریختگی دیده می‌شود [۳۷]. شکل ۴-ه شماتیکی از مکانیزم اچ پلاسمایی در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد. در این روش، محصول فرار در نتیجه واکنش سطحی اچ با پلاسمای گازی تشکیل می‌شود که در نهایت از طریق سیستم خلاء حذف می‌شود [۳۸، ۳۹]. در شکل ۵ تصویر EBSD از آلیاژ ریختگی پایه نشان داده شده است که نتایج به‌دست آمده از روش اچ پلاسمایی را تایید می‌کند. نقشه جهت‌گیری EBSD آلیاژ ریختگی پایه در شکل ۶ ارائه شده است. نقشه مرزها (شکل ۶-الف) شامل ۷۹٪ مرز با زاویه زیاد و ۲۱٪ مرز با زاویه کم است. این نسبت مرزها نتیجه فرایند ریخته‌گری است. در فرایند ریخته‌گری، گرادیان حرارتی کم منجر به اعمال تنش‌های کم روی قطعه می‌شود و جوانه‌زنی افزایش می‌یابد. در نتیجه تشکیل مرزهای با زاویه زیاد را مطلوب‌تر می‌کند [۴۰]. علاوه بر این، شکل ۶-ب نشان می‌دهد که جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها $\langle 001 \rangle$ و $\langle 111 \rangle$ است. جهت‌گیری تمام نواحی درون هر دانه یکسان نیست که ناشی از وجود دندریت‌ها در داخل دانه‌ها است [۴۱]. همان‌طور که در شکل ۲ نیز نشان داده شده است، ساختار شامل دانه‌های درشت با دندریت‌های ظریف‌تر است. نقشه فازی این نمونه در شکل ۶-ج نشان می‌دهد که ساختار از ۶۸٪ فاز γ و ۳۲٪ فاز δ تشکیل شده است که نتایج الگوی XRD را تایید می‌کند. ساختار فاز زمینه γ و دندریت‌ها δ است.



شکل ۴. ریزساختار آلیاژ ریختگی پایه با استفاده از روش اچ پلاسمایی (الف) ریزساختار دیسک، (ب و ج) منطقه هم‌محور، (د) دانه‌های ستونی مجاور و (ه) شماتیک مکانیزم اچ پلاسمایی در پژوهش حاضر.



شکل ۵. تصویر EBSD از آلیاژ ریختگی پایه.



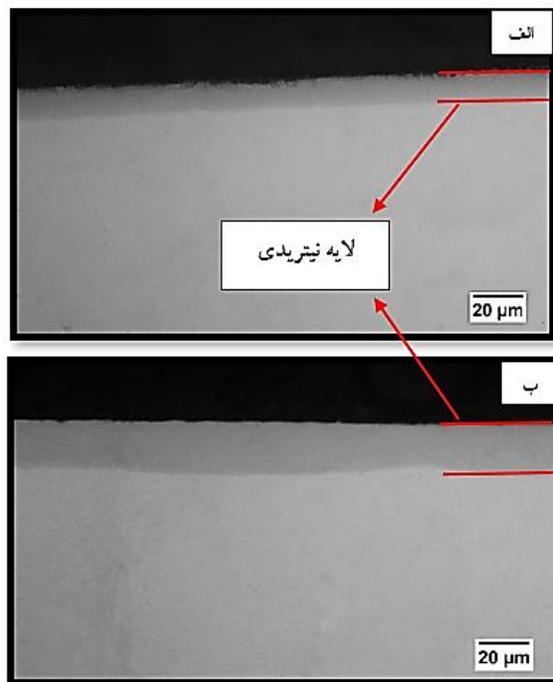
شکل ۶. آنالیز EBSD آلیاژ ریختگی پایه: الف) نقشه مرزها، ب) نقشه جهت‌گیری و ج) نقشه فازی.

همان‌طور که گفته شد فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی یک فرایند نفوذی است [۱۵]. تحقیقات نشان داده‌اند که ضخامت یک لایه نفوذی تحت تأثیر عوامل فشار، ترکیب گاز، دما و زمان فرایند قرار دارد. ترکیب لایه نیتریدی و مکانیزم تشکیل آن، هم به دما و هم به اکتیویته نیتروژن در محلول جامد بستگی دارند [۴۳]. تشکیل لایه مرکب پس از اعمال نیتروژن‌دهی ناشی از قرارگرفتن اتم‌های نیتروژن در مکان‌های بین نشین است. فرایند نفوذ یک فرایند وابسته به زمان است [۴۴] و با افزایش زمان نیتروژن‌دهی غلظت نیتروژن افزایش می‌یابد. رابطه غلظت نیتروژن با زمان به صورت معادله ۳ است که در آن $C_N(t)$ غلظت نیتروژن در تابعی از زمان t است.

$$C_N(t) = 0.4416 t^{0.4231} \quad [45]$$

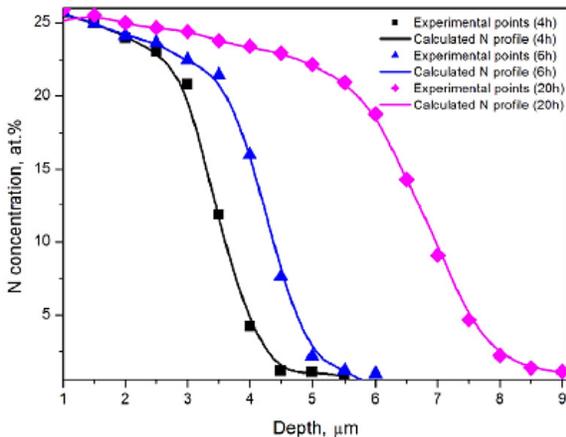
بنابراین واضح است که با افزایش زمان نیتروژن‌دهی، نفوذ افزایش می‌یابد و بر اثر افزایش عمق نفوذ نیتروژن، ضخامت لایه نیتریدی بیشتر می‌شود. شکل ۹ پروفیل‌های عمق نفوذ نیتروژن را در دمای 400°C ، فشار پایین (تقریباً ۶۰ mTorr)، ترکیب گاز $40\% \text{H}_2 - 60\% \text{N}_2$ در سه زمان ۴، ۶ و ۲۰ ساعت در دو حالت تئوری و تجربی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان نیتروژن‌دهی از ۴ به ۲۰ ساعت عمق نفوذ نیتروژن افزایش یافته است [۴۵]. در این پژوهش نیز دما و ترکیب گاز کاملاً یکسان بوده و سعی شده است فشار نیز ثابت نگه‌داشته شود.

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه خام (Untreated) و نمونه‌های عملیات شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه عملیات نشده، فازهای γ و ϵ به‌علاوه‌ی ترکیب بین فلزی Co-Mo را نشان داد. الگوهای نمونه‌های عملیات شده نشان می‌دهد که بعد از نیتروژن‌دهی به مدت ۵ ساعت فازهای نیتریدی (غالباً Co_2N) شناسایی شدند.



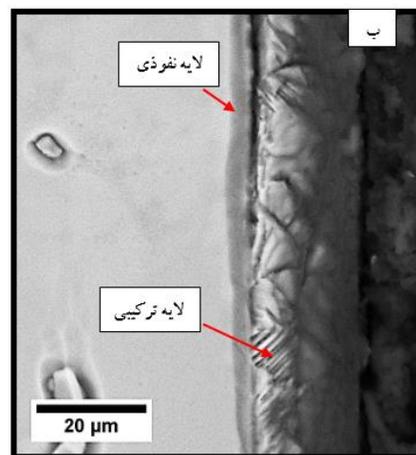
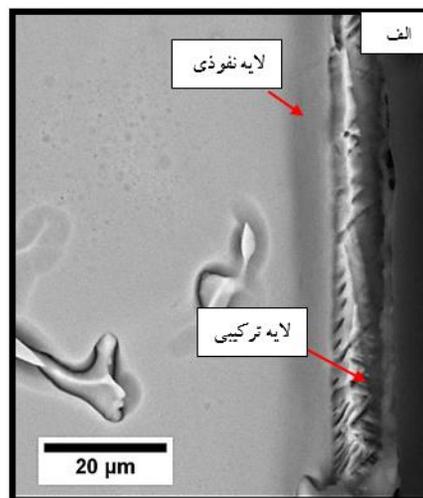
شکل ۷. ضخامت لایه نیتریدی تشکیل شده در نمونه: الف) C80-5 و ب) C80-10.

در مراحل اولیه نیتروژن‌دهی پلاسمایی، با نفوذ نیتروژن به داخل ساختار زیرلایه، یک لایه نفوذی (فاز γN) تشکیل می‌شود. با ادامه نفوذ نیتروژن و به دلیل حضور کروم در زیرلایه، که یک عنصر نیتريدزای قوی است، نیتريد‌های کروم (مانند Cr_2N و CrN) شکل می‌گیرند. در نتیجه، با پیشرفت فرایند، ضخامت لایه نفوذی کاهش و ضخامت لایه ترکیبی (لایه نیتریدی) افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه ضریب نفوذ نیتروژن از طریق مرزهای دانه و نقص‌های صفحه‌ای (مانند مرز بین دندریت‌ها و زمینه) به مراتب بیشتر از ضریب نفوذ حجمی است [۴۲]، در دمای مورد نظر، نفوذ نیتروژن عمدتاً از طریق این مسیرها انجام می‌شود. در نتیجه، تشکیل نیتريد‌ها در این مرزها غالب است. با این حال، در صورتی که تشکیل نیتريد‌ها به حدی برسد که این مرزها از نیتريد اشباع گردند، نفوذ از طریق مسیرهای حجمی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. در دماهای بالاتر نیتروژن‌دهی، که نرخ تشکیل نیتريد‌ها افزایش می‌یابد، سهم نفوذ حجمی به دلیل کاهش دسترسی به مسیرهای مرزی افزایش می‌یابد.



شکل ۹. پروفیل عمق غلظت نیتروژن در شرایط نیتروژن‌دهی یکسان در زمان‌های مختلف [۲۸].

در شکل ۱۱ الگوهای پراش آزمون GIXRD (که در آن پرتو ایکس عمق نفوذ کمتری دارد) برای نمونه‌های عملیات نشده، C80-5 و C80-10 ارائه شده است. نمونه عملیات نشده تقریباً فازهایی مشابه با نتایج XRD معمولی نشان داد، با این تفاوت که ترکیب بین‌فلزی Co-Mo در نزدیکی سطح ترکیب متفاوتی داشت. با نیتروژن‌دهی به مدت ۵ ساعت، پیک‌های مربوط به Co_2N و CrN ، Mo_2N در لایه‌های سطحی ظاهر شدند و با افزایش زمان، پیک‌های مرتبط با Cr_2N نیز مشاهده شدند. CrN در مقایسه با Cr_2N به دلیل تفاوت در ساختارهای کریستالی و سینتیک تشکیل، در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کوتاه‌تر تشکیل می‌شود. CrN با دارا بودن ساختار مکعبی از نوع هالیتی^۲، در دماهای پایین‌تر به راحتی جوانه‌زنی و رشد می‌کند. در حالی که Cr_2N که دارای ساختار مثلثی میله‌ای شکل^۳ است، برای تشکیل به دماهای بالاتر و زمان‌های طولانی‌تر نیاز دارد، زیرا فرایندهای جوانه‌زنی و رشد آن پیچیده‌تر است. گزارش شده است که Cr_2N به عنوان فاز ثانویه در پوشش‌های سخت نیتريد کروم کریستاله می‌شود [۴۷-۴۹]. علاوه بر این، مقایسه C80-5 و C80-10 نشان



شکل ۸. لایه ترکیبی و لایه نفوذی تولید شده در نیتروژن‌دهی پلاسمایی در نمونه‌های: الف) C80-5 و ب) C80-10.

در این شرایط با افزایش زمان نیتروژن‌دهی از ۵ به ۱۰ ساعت، همان‌طور که انتظار می‌رفت شدت پیک‌های نیتريدی افزایش یافت که ناشی از افزایش نفوذ نیتروژن درون نمونه است. براساس قانون براگ^۱ ($\lambda = 2d \sin\theta$)، پس از نفوذ نیتروژن به موقعیت‌های هشت‌وجهی فاز γ ، پیک‌های γ به زاویه 2θ کمتر شیفت پیدا می‌کنند. این ساختار که فازآستینیتی انبساط یافته در اثر نفوذ نیتروژن است، به عنوان ساختار γN شناخته می‌شود [۴۵، ۴۶]. نتایج آزمون XRD با نتایج آزمون توپوگرافی سطحی مطابقت دارد.

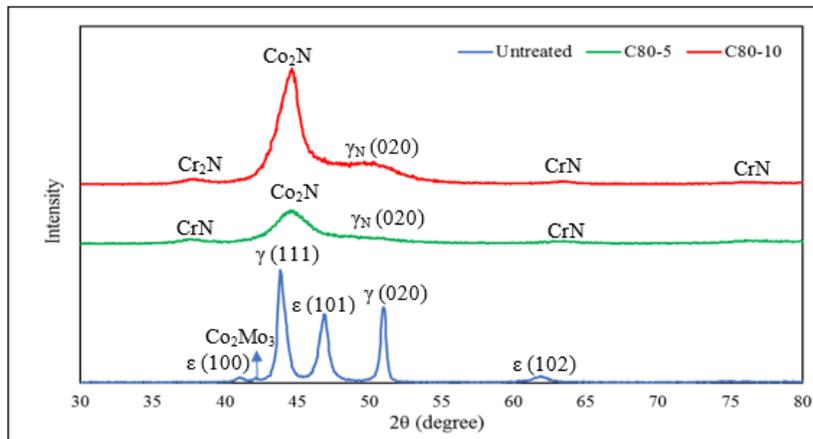
^۳ rod-shaped trigonal structure

^۱ Bragg's law

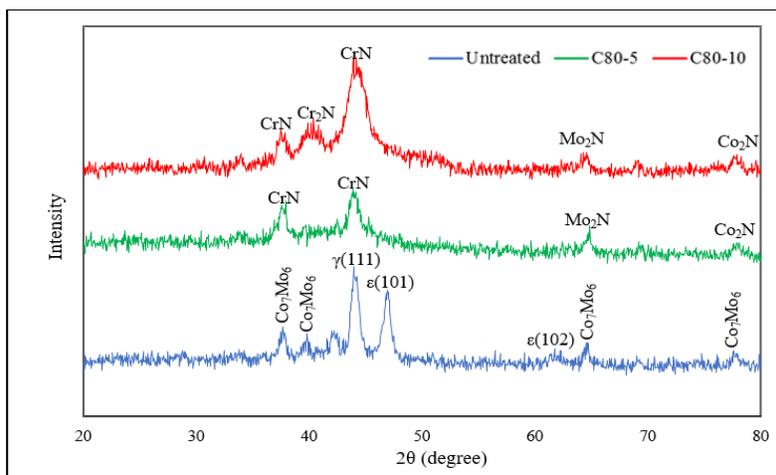
^۲ cubic halite-type structure

پراش پس از نیتروژن‌دهی پلاسمایی مشاهده نشدند، زیرا عمق نفوذ پرتو ایکس در روش GIXRD کمتر از ضخامت لایه نیترید بود [۵۰].

می‌دهد که با افزایش زمان نیتروژن‌دهی، فازهای نیتریدی جدیدی در ساختار تشکیل شدند و شدت پیک‌های CrN افزایش یافت. فازهای زیرلایه ϵ -Co و γ -Co در نمودارهای



شکل ۱۰. الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه و نمونه‌های C80-5 و C80-10.



شکل ۱۱. الگوهای GIXRD زیرلایه و نمونه‌های C80-5 و C80-10.

۸۰۰ سنباده‌زنی شدند تا زبری به زیر ۰/۱ میکرون کاهش یابد. این کار با سه هدف انجام شد؛ اول اینکه کاربرد اصلی این آلیاژ در تولید ایمپلنت‌ها است و باید زبری کمی داشته باشد. دوم اینکه نمونه‌ها زبری اولیه یکسانی داشته باشند تا بررسی‌های زبری نهایی از دقت بیشتری برخوردار باشد. مورد سوم این است که این سنباده‌زنی باعث دست‌یابی به

۳-۳ توپوگرافی و زبری سطح

زبری سطحی به‌عنوان یک مشخصه سطحی مهم رفتار خوردگی، سایش و رفتار زیستی آلیاژهای CoCrMo را دست‌خوش تغییر می‌نماید [۵۱]. بر همین اساس، در پژوهش حاضر، زبری سطح نمونه ریختگی و نمونه‌های نیتریده مورد ارزیابی قرار گرفت. همه نمونه‌ها قبل از نیتروژن‌دهی تا سنباده

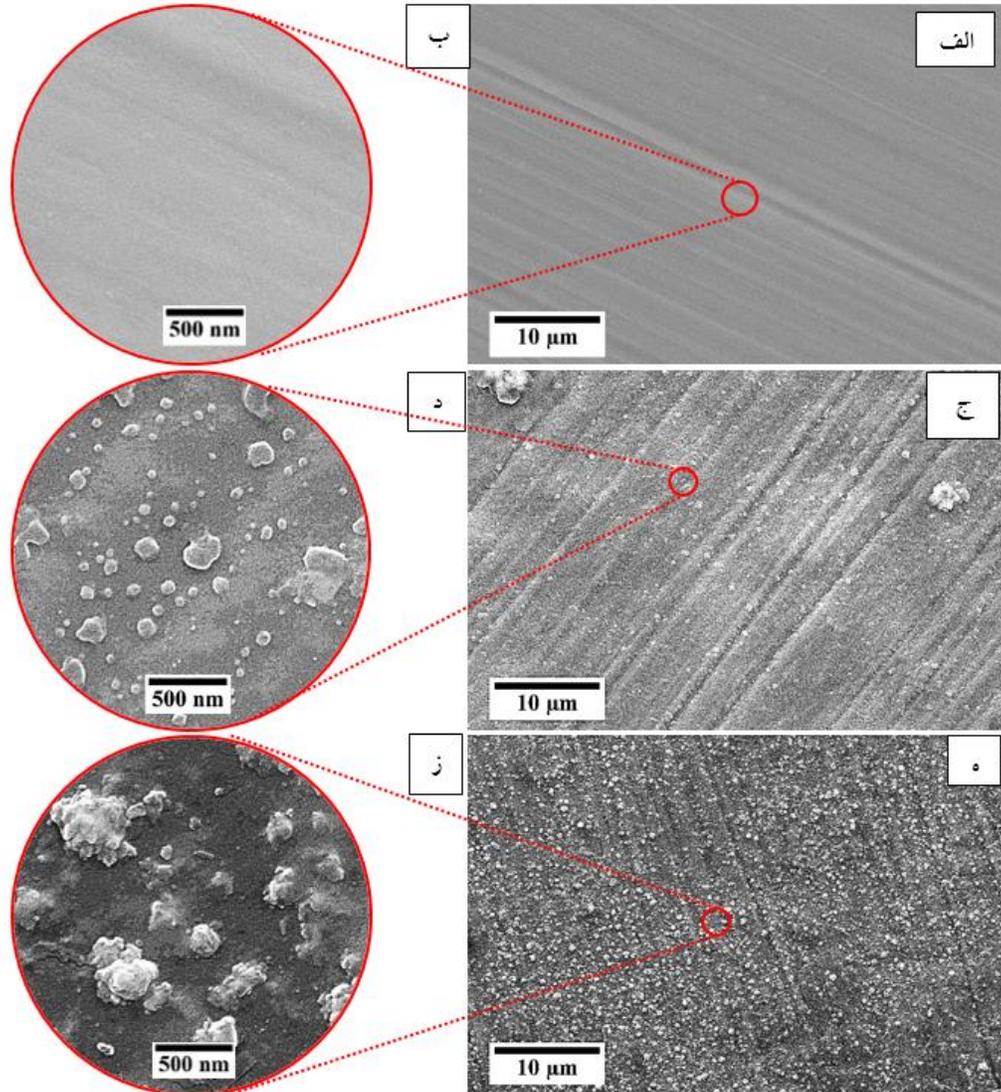
اثر عملیات نیتروژن‌دهی، مقادیر زبری در نمونه‌های نیتريدی تقریباً ثابت مانده است. به نظر می‌رسد نزدیک بودن مقادیر زبری پس از اعمال فرایند، ناشی از رسیدن به زبری مشخصه فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای پایین ناشی از بمباران یون‌های نیتروژن و هیدروژن می‌باشد.

همان‌طور که شکل ۱۲ نشان می‌دهد؛ در نمونه C80-5 نانوذرات نیتريدی روی سطح تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، تعدادی میکروذره نیز روی سطح تشکیل شده‌اند. نیتريدیها عمدتاً روی شیارها و برجستگی‌ها تشکیل می‌شوند و یک توپولوژی سطحی ترکیبی میکرو/نانو ایجاد می‌کنند. مقایسه بین نمونه‌های C80-5 و C80-10 نشان می‌دهد که افزایش زمان نیتراسیون باعث رشد نانوذرات نیتريد موجود و همچنین تشکیل نانوذرات جدید می‌شود. در نتیجه، بخش بیشتری از سطح توسط نانو/میکروذرات نیتريد پوشیده می‌شود.

اندازه ذرات با استفاده از تصاویر FESEM (شکل ۱۳) اندازه‌گیری شد که میانگین آن برای نمونه‌های C80-5 و C80-10 به ترتیب برابر با 3 ± 63 نانومتر و 4 ± 123 نانومتر بود. اندازه کریستالیت نیز با استفاده از نرم‌افزار X^pert معادله شرر محاسبه شد. برای نمونه‌های C80-5 و C80-10، میانگین اندازه کریستالیت‌های به‌دست‌آمده از GIXRD به ترتیب حدود 1 ± 12 نانومتر و 2 ± 25 نانومتر بود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که نیتريدی‌های شکل‌گرفته روی زیرلایه CoCrMo نانو بلوری هستند و برخی ذرات در ابعاد عناصر به‌صورت یکنواخت در سراسر سطح توزیع شده‌اند و حضور نیتروژن نیز در لایه‌ها/ذرات تأیید شده است. به نظر می‌رسد نیتروژن به‌صورت یکنواخت توزیع شده باشد و این امر نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت ذرات میکرو/نانو است.

سطوح ترکیبی میکرو/نانو القاشده توسط پلاسمای می‌شود تا یک توپولوژی اولیه میکرو سطحی ایجاد شود. بنابراین، با اعمال عملیات نیتروژن‌دهی، فازهای نیتريدی در مقیاس میکرو و نانو بر روی سطح آماده‌شده تشکیل می‌شوند. نتایج زبری سنجی مکانیکی نشان داد که متوسط زبری زیرلایه حدود $0.04 \mu\text{m}$ و زبری نمونه‌های نیتريدی حدود $0.10 \mu\text{m}$ بود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی توپوگرافی سطح اولیه و سطوح نیتروژن‌دهی شده در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود سطوح نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده توسط لایه‌های نیتريدی شامل ذرات (ویا نانوذرات) پراکنده و مجزا پوشانده شده‌اند. نتایج برخی از پژوهش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای نیتروژن‌دهی پلاسمایی در آلیاژ CoCrMo لایه نیتريدی پیوسته‌ای روی سطح تشکیل می‌شود. علاوه بر این، با افزایش دمای فرایند، نانوذرات پوشش نیتريدی به‌راحتی جمع می‌شوند و ذرات بزرگی را تشکیل می‌دهند با افزایش زبری سطح همراه است [۲۴، ۲۹].

افزایش زبری سطح پس از اعمال فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمای پژوهش‌های دیگران را تأیید می‌کند [۱۰، ۲۵، ۳۴]. این افزایش زبری ناشی از بمباران یونی سطح، تشکیل ترکیبات و ساختار ستونی فازهای نیتريدی تشکیل شده روی سطح است [۶، ۱۰]. به‌طور کلی با افزایش دما و زمان نیتروژن‌دهی، به‌علت افزایش بمباران یونی، زبری سطحی افزایش می‌یابد. در پژوهش حاضر، با وجود افزایش زبری بر میکرو و نانو رشد یافته‌اند که منجر به توپوگرافی سطح ترکیبی میکرو/نانو می‌گردد. شکل ۱۳-ب شماتیکی از سطح مقطع نمونه و تشکیل توپوگرافی ترکیبی میکرو/نانو را نشان می‌دهد. شکل ۱۴ نقشه آنالیز عنصری سطوح نمونه‌های عملیات نشده و نمونه C80-10 (دارای بیشترین تعداد ذرات نیتريدی) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود،

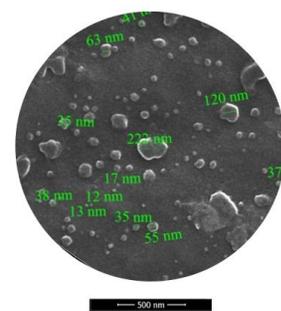
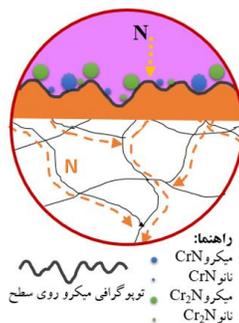
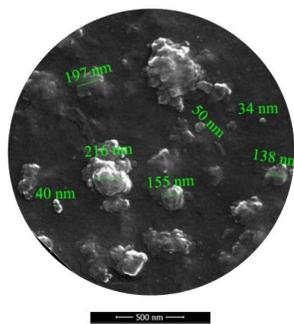


شکل ۱۲. تصاویر FESEM از سطح اولیه و سطوح نیتروژن‌دهی شده: الف و ب) زیرلایه، ج و د) C80-5 و ه و ز) C80-10.

ج) C80-10

ب) توپوگرافی ترکیبی میکرو / نانو

الف) C80-5



شکل ۱۳. تصاویر FESEM از تشکیل نانوذرات روی سطح نمونه‌های: الف) C80-5، ب) شماتیک توپوگرافی ترکیبی میکرو/ نانو و ج) C80-10.

۳-۴ تاثیر دمای نیتروژن‌دهی پلاسمایی در آلیاژ CoCrMo با توجه به نتایج حاصل در این پژوهش می‌توان نیتروژن‌دهی پلاسمایی دمای پایین را در مورد آلیاژ CoCrMo با نیتروژن-دهی دمای بالا که در مراجع بیان شده است، مقایسه نمود. اولین تفاوت در کاهش محسوس ضخامت لایه نیتریده شده است؛ هنگام نیتروژن‌دهی پلاسمایی آلیاژ CoCrMo در دمای 450°C به مدت ۱۰ ساعت کل ضخامت لایه حدود $450\ \mu\text{m}$ است، در حالی که در مدت زمان ۴ ساعت نیتروژن‌دهی پلاسمایی این آلیاژ در دمای 800°C لایه‌ای به ضخامت حدود $120\ \mu\text{m}$ گزارش شده است [۴۱]. علاوه بر این، در فرایندهای دمای بالا، به دلیل سرعت نفوذ بالای اتم‌های نیتروژن، امکان تشکیل فازهای نیتریدی از جمله CrN و Cr_2N بیشتر می‌شود و به دنبال آن ضخامت لایه ترکیبی نیز در ناحیه نیتروژن افزایش می‌یابد [۲۷، ۳۹]. به دلیل فقیر شدن نواحی اطراف رسوبات نیتریدی از کروم، تشکیل این رسوبات ممکن است سبب کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژ گردد. این در حالی است که در نیتروژن‌دهی پلاسمایی دمای پایین، امکان تشکیل فازهای نیتریدی به حداقل می‌رسد.

بر اساس نتایج حاصل می‌توان بیان کرد که نیتروژن‌دهی پلاسمایی دمای پایین تاثیر خیلی زیادی بر زبری سطح آلیاژ CoCrMo نداشته است، در حالی که نیتروژن‌دهی دمای بالا به شدت زبری سطح آلیاژ را افزایش می‌دهد [۳۹، ۴۱] که برای عملکرد مکانیکی و زیستی آلیاژ نامطلوب است. علاوه بر اثرات نیتروژن‌دهی دمای بالا بر مشخصه‌های سطح، دمای بالای فرایند ممکن است بر خواص زیرلایه نیز اثر منفی داشته باشد. گزارش شده است که انجام فرایند نیتروژن‌دهی دمای بالا سبب تشکیل فاز بین‌فلزی σ (Co(CrMo)) در ریزساختار آلیاژ پایه می‌شود که خواص مکانیکی آلیاژ را تضعیف می‌کند [۳۹، ۴۸]. در نهایت، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی دما پایین، نه تنها از دیدگاه ریزساختاری می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای اصلاح سطح

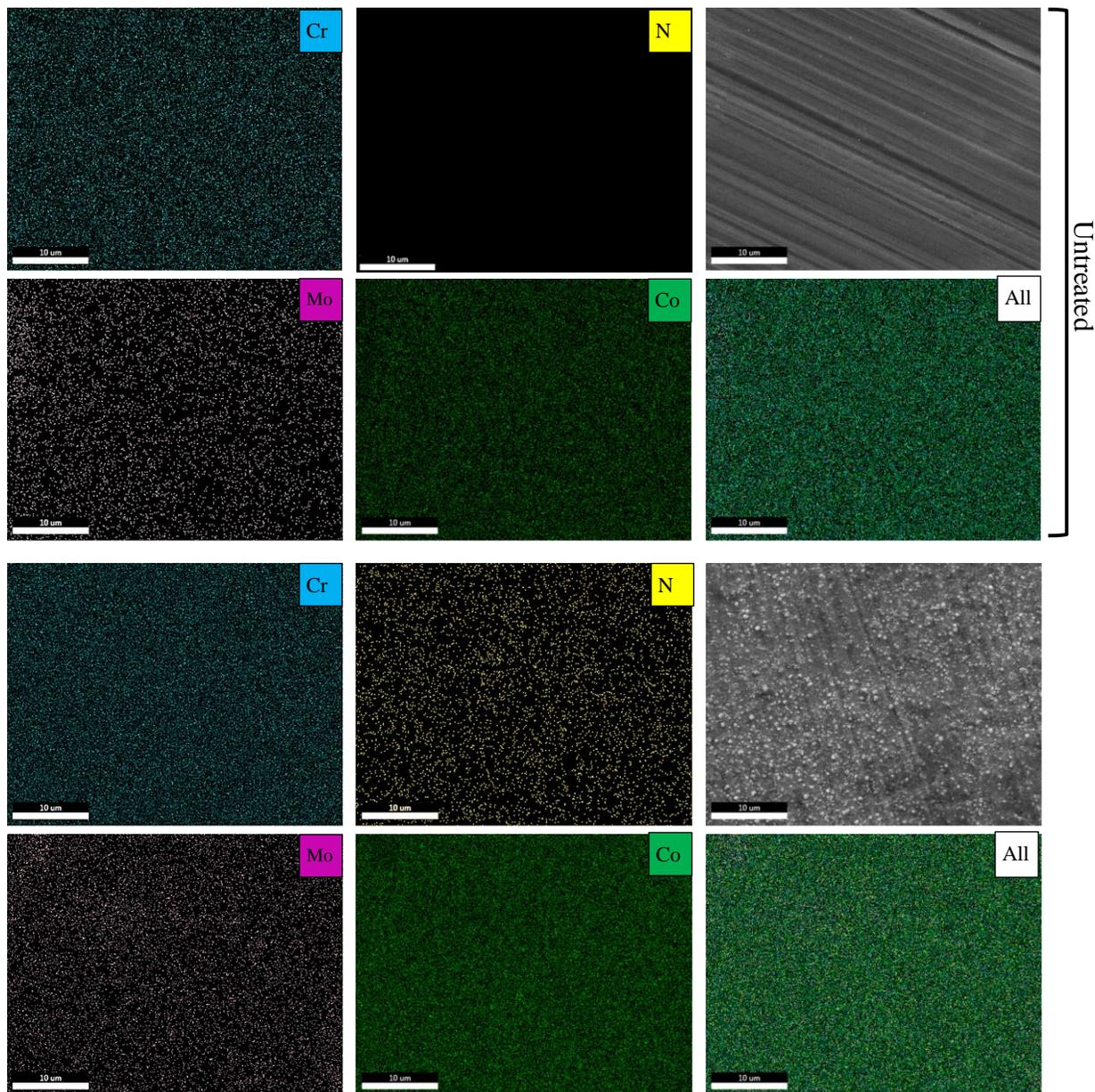
آلیاژهای CoCrMo باشد، بلکه هزینه کمتری در مقایسه با نیتروژن‌دهی دمای بالا دارد و پیچیدگی‌های کار در دمای بالا را نیز به حداقل می‌رساند.

۴- نتیجه‌گیری

(۱) ارزیابی ساختاری آلیاژ CoCrMo ریختگی و لایه‌های نیتریدی بعد از نیتروژن‌دهی پلاسمایی نشان داد که لایه نیتروژن‌دهی برای آلیاژ CoCrMo ریختگی از دو ناحیه ترکیبی و نفوذی تشکیل شده است؛ در یک دما و غلظت نیتروژن یکسان، با افزایش زمان فرایند، ضخامت لایه نیتریدی افزایش می‌یابد. تحلیل EBSD نشان داد که ۷۹٪ از مرزهای دانه زاویه‌دار بزرگ و ۲۱٪ زاویه‌دار کوچک هستند. ساختار شامل ۶۸٪ فاز γ و ۳۲٪ فاز ϵ است که با نتایج پراش پرتو ایکس مطابقت دارد.

(۲) ارزیابی فازی نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس پس از نیتروژن‌دهی پلاسمایی حضور فاز Co_2N را آشکار ساخت، اما آزمون پراش با GIXRD تشکیل فاز نیتریدی CrN در سطح نمونه را تأیید کرد. علاوه بر این، مشخص گردید که با افزایش زمان نیتروژن‌دهی در یک دما و غلظت ثابت نیتروژن، بر شدت فاز نیتریدی CrN افزوده می‌شود و فازهای نیتریدی جدیدی از جمله Cr_2N ظاهر می‌شوند.

(۳) با انجام فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی زبری سطح افزایش پیدا کرده است. این را می‌توان به بمباران یونی سطح و تشکیل فازهای نیتریدی نسبت داد. نتایج نشان داد که زبری آلیاژ پس از نیتروژن‌دهی در دو زمان ۵ و ۱۰ ساعت به هم نزدیک است. علاوه بر این، بررسی‌ها نشان داد که توپوگرافی ترکیبی میکرو/نانو روی زیرلایه ریختگی CoCrMo پس از نیتروژن-دهی پلاسمایی ایجاد شد؛ در این فرایند، فازهای نیتریدی در مقیاس میکرو و نانو روی برآمدگی‌ها و شیارهای زیرمیکرونی سطح شکل گرفته‌اند.



شکل ۱۴- آنالیز عنصری EDS از سطوح بالایی نمونه‌های بدون نیتروژن دهی و C80-10

۵- مراجع

- [1] Liu, R., *Surface modification of ASTM F-1537 Co-Cr alloy by low temperature plasma surface alloying*, University of Birmingham, 2013.
- [2] Shukla, K., Purandare, Y.P., Khan, I., Ehiasarian, A.P., Hovsepian, P.E.H., "Effect of nitriding voltage on the impact load fatigue and fracture toughness behaviour of CoCrMo alloy

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی اصفهان در راستای انجام این پژوهش و دانشگاه صنعتی مالک اشتر (شاهین شهر) برای نمونه‌سازی و تجهیزات نیتروژن‌دهی پلاسمایی قدردانی می‌نمایند.

nitrided utilising a HIPIMS discharge", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 400, pp. 126227, 2020.

[3] Shukla, K., Sugumaran, A.A., Khan, I., Ehasarian, A.P., Hovsepian, P.E., "Low pressure plasma nitrided CoCrMo alloy utilising HIPIMS discharge for biomedical applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 111, pp. 104004, 2020.

[4] Alemón, B., Flores, M., Ramírez, W., Huegel, J.C., Broitman, E., "Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin", *Tribology International*, Vol. 81, pp. 159–168, 2015.

[5] Hussein, M.A., Mohammed, A.S., Al-Aqeeli, N., "Wear characteristics of metallic biomaterials: a review", *Materials*, Vol. 8, No. 5, pp. 2749–2768, 2015.

[6] Bayrak, Ö., Kovaci, H., Yildiz, F., Yetim, A.F., Çelik, A., "Dry Sliding Wear Characteristics of Plasma-Nitrocarburized Co–Cr–Mo Alloy", *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 58, pp. 742–747, 2017.

[7] Lanning, B.R., Wei, R., "High intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials: Part II. Microstructural analysis", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 186, No. 1–2, pp. 314–319, 2004.

[8] Guo, Z., Pang, X., Yan, Y., Gao, K., Volinsky, A.A., Zhang, T.-Y., "CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation", *Applied surface science*, Vol. 347, pp. 23–34, 2015.

[9] Campos-Silva, I., Delgado-Brito, A.M., Oseguera-Peña, J., Martínez-Trinidad, J., Kahvecioglu-Feridun, O., Pasten-Borja, R.P., López-Suero, D., "Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 375, pp. 810–823, 2019.

[10] Aslan, M., Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, A.F., Bayrak, Ö., Çelik, A., "The effect of plasma oxidation and nitridation on corrosion behavior of CoCrMo alloy in SBF solution", *Surface Review and Letters*, Vol. 25, No. 08, pp. 1950024, 2018.

[11] Chan, C.-W., Smith, G.C., Lee, S., "A preliminary study to enhance the tribological performance of CoCrMo alloy by fibre laser remelting for articular joint implant applications", *Lubricants*, Vol. 6, No. 1, pp. 24, 2018.

[12] van Hove, R.P., Sierevelt, I.N., van Royen, B.J., Nolte, P.A., "Titanium-nitride coating of

orthopaedic implants: a review of the literature", *BioMed research international*, Vol. 2015, No. 1, pp. 485975, 2015.

[13] Liu, J., Wang, X., Wu, B.J., Zhang, T.F., Leng, Y.X., Huang, N., "Tribocorrosion behavior of DLC-coated CoCrMo alloy in simulated biological environment", *Vacuum*, Vol. 92, pp. 39–43, 2013.

[14] Zhang, T.F., Deng, Q.Y., Liu, B., Wu, B.J., Jing, F.J., Leng, Y.X., Huang, N., "Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 273, pp. 12–19, 2015.

[15] Bazzoni, A., Mischler, S., Espallargas, N., "Tribocorrosion of pulsed plasma-nitrided CoCrMo implant alloy", *Tribology Letters*, Vol. 49, No. 1, pp. 157–167, 2013.

[16] Okur, S., *Structural, compositional and mechanical characterization of plasma nitrided CoCrMo alloy*, Izmir Institute of Technology (Turkey), 2009.

[17] Chen, H., Yuan, D., Wu, A., Lin, X., Li, X., "Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology", *Waste Disposal & Sustainable Energy*, Vol. 3, pp. 201–217, 2021.

[18] Fewell, M.P., Priest, J.M., Baldwin, M.J., Collins, G.A., Short, K.T., "Nitriding at low temperature", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 131, No. 1–3, pp. 284–290, 2000.

[19] Nishimoto, A., Akamatsu, K., "Effect of Pre-deforming on Low Temperature Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 6, No. S1, pp. S306–S309, 2009.

[20] Łosiewicz, B., Osak, P., Górka-Kulikowska, K., Maszybrocka, J., "Effect of artificial saliva modification on corrosion resistance of metal oxide coatings on Co-CR-MO dental alloy", *Materials*, Vol. 17, No. 21, pp. 5166, 2024.

[21] Lone, S.A., Mardare, A.I., Kleber, C., Walter Hassel, A., "Construction of a *Engineering, Applications in Composites, Nanostructured Mateiasl and Biomedical Fields*, pp. 1–21, 2019.

[22] Silva, R.N.A., Neto, R., Vieira, A., Leite, P., Radi, P., da Silveira, C.H., Santos, M.D., Viana, F., et al., "Wear Rate, Tribo-Corrosion, and Plastic Deformation Values of Co-Cr-Mo Alloy in Ringer Lactate Solution", *Materials*, Vol. 17, No. 10, pp. 2327, 2024.

[23] Thapa, M., Sun, Y., Keaty, B., Takoudis, C., Mathew, M., "Corrosion risk analysis of CoCrMo

alloy as a function of microstructure: Biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 497, pp. 131757, 2025.

[24] Wang, Q., Zhang, L., Shen, H., "Microstructure analysis of plasma nitrided cast/forged CoCrMo alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 7, pp. 2654–2660, 2010.

[25] Çelik, A., Bayrak, Ö., Alsaran, A., Kaymaz, İ., Yetim, A.F., "Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 11, pp. 2433–2438, 2008.

[26] BAYRAK, Ö., YETİM, A.F., ALSARAN, A., ÇELİK, A., "Fatigue life determination of plasma nitrided medical grade CoCrMo alloy", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 33, No. 5, pp. 303–309, 2010.

[27] Kaya, B., Yılmaz, S., Ergun, C., "Ion Nitriding of CoCrMo Alloys", *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 297, pp. 82–87, 2010.

[28] Liu, R., Li, X., Hu, X., Dong, H., "Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, pp. 906–911, 2013.

[29] Lin, X., Dechun, B., Qing, W., Zeng, L., "Microstructure and Tribological Properties of Plasma Nitrided Biomedical CoCrMo Alloys", *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 46, No. 1, pp. 51–56, 2017.

[30] Ba, D.C., Xu, L., Wang, Q., "Effects of plasma nitriding ion beam flux density and time on the properties of CoCrMo alloy", *Vacuum*, Vol. 119, pp. 214–222, 2015.

[31] Taghizadeh, T.A., Aghajani, H., Saghafian, H., Farhang, L.F., "Studying the Wear Behavior of applied coats on Titanium by Chromium Electroplating and Plasma Nitriding Processes", 2021.

[32] Callister Jr, W.D., Rethwisch, D.G., *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & sons, 2020.

[33] Atkins, P.W., De Paula, J., Keeler, J., *Atkins' physical chemistry*, Oxford university press, 2023.

[34] Noli, F., Pichon, L., Öztürk, O., "The influence of plasma-based nitriding and oxidizing treatments on the mechanical and corrosion properties of CoCrMo biomedical alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49, pp. 1383–1396, 2018.

[35] Taghizadeh, T.A., Aghajani, H., Farhang, L.F., "Effect of Plasma Nitriding Treatment on the Chromium Layer Applied on Space Structure to Avoid Cold Weld", 2021.

[36] Tabrizi, A.T., Aghajani, H., Laleh, F.F., "Tribological characterization of hybrid chromium nitride thin layer synthesized on titanium", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 419, pp. 127317, 2021.

[37] Narushima, T., Ueda, K., Alfirano, "Co-Cr alloys as effective metallic biomaterials", *Advances in metallic biomaterials: tissues, materials and biological reactions*, pp. 157–178, 2015.

[38] Ajayi, O.O., Lee, R.H., Cook, R.E., "Plasma etching of structural ceramics for microstructural analysis", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 169, No. 1–2, pp. L5–L7, 1993.

[39] Praveen, K.M., Pious, C. V, Thomas, S., Grohens, Y., "Non-thermal plasma technology for polymeric materials", *Applications in Composites, Nanostructured Mateiasl and Biomedical Fields*, pp. 1–21, 2019.

[40] Pollock, T.M., Murphy, W.H., Goldman, E.H., Uram, D.L., Tu, J.S., "Grain defect formation during directional solidification of nickel base single crystals", *Superalloys*, Vol. 1992, pp. 125–134, 1992.

[41] Davis, A.E., Wainwright, J., Sahu, V.K., Dreelan, D., Chen, X., Ding, J., Flint, T., Williams, S., et al., "Achieving a Columnar-to-Equiaxed Transition Through Dendrite Twinning in High Deposition Rate Additively Manufactured Titanium Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, pp. 1–23, 2024.

[42] Mehrer, H., *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer Science & Business Media, 2007.

[43] Wang, Q., Zhang, L., Dong, J., "Effects of Plasma Nitriding on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy Implant Materials", *Journal of Bionic Engineering*, Vol. 7, No. 4, pp. 337–344, 2010.

[44] Petraitienė, A., "The modeling of nitrogen mass transport in CoCr alloys", *Rural Sustainability Research*, Vol. 36, No. 331, pp. 19–26, 2016.

[45] Shukla, K., Purandare, Y., Sugumaran, A., Loch, D., Ehiasarian, A., Khan, I., Hovsepian, P., "A new approach towards performing plasma nitriding of

CrCoMo medical grade alloys using HIPIMS discharge", *64th Annual Technical Conference Proceedings*, 2021.

[46] Zhao, G.-H., Aune, R.E., Espallargas, N., "Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 63, pp. 100–114, 2016.

[47] Krishna Kumar, K., Anburaj, J., Dhanasekar, R., Satishkumar, T., Abuthakir, J., Manikandan, P., Subramanian, R., "Kinetics of Cr 2 N precipitation and its effect on pitting corrosion of nickel-free high-nitrogen austenitic stainless steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, pp. 6044–6052, 2020.

[48] Gharavi, M.A., Greczynski, G., Eriksson, F., Lu, J., Balke, B., Fournier, D., Le Febvrier, A., Pallier, C., et al., "Synthesis and characterization of single-phase

epitaxial Cr 2 N thin films by reactive magnetron sputtering", *Journal of materials science*, Vol. 54, pp. 1434–1442, 2019.

[49] Holländer Pettersson, N., Lindell, D., Lindberg, F., Borgenstam, A., "Formation of chromium nitride and intragranular austenite in a super duplex stainless steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 50, pp. 5594–5601, 2019.

[50] Galdikas, A., Petraitiene, A., "Modeling of nitrogen penetration in medical grade CoCrMo alloy during plasma nitriding", *Materials Science*, Vol. 20, No. 1, pp. 25–29, 2014.

[51] Evgeny, B., Hughes, T., Eskin, D., "Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions", *Corrosion Science*, Vol. 103, pp. 196–205, 2016.