



Pengaruh *Sputtering* TiN Terhadap Kekerasan Permukaan dan Struktur Mikro Pada Material *Stainless Steel* 316L

Jemssy Ronald Rohi¹, Elkana Bilak Lopo^{2*}, Boy Bistolen³
^{1,2,3}Permesinan Kapal, Fakultas Logistik Militer, Universitas Pertahanan RI
²ellblp4@gmail.com

Abstract

Metal-based biomaterials are highly rust-resistant. A key property that metal-based biomaterials must possess is excellent biocompatibility with living cells. AISI 316L is widely used for implantation purposes in orthopedic surgery due to its good mechanical properties and low price, but AISI 316L lacks good biocompatibility with the body so that implant materials with AISI 316L material cannot be used for a long period of time. This research aims to study the effect of TiN sputtering process on AISI 316L stainless steel material and titanium target material as a coating on the surface. The sputtering process was carried out on the 316L surface a variation of sputtering time of 60, 90, 120 and 150 minutes with a gas variation ratio of 20% N₂ and 30% N₂, using a voltage of 5 kV and the current used was 5-10 mA at a pressure of 0.079 mbar. The results of hardness testing on 316L material with TiN sputtering treatment can increase the hardness on the surface of the material. The surface hardness value of the effect 30% N₂ gas ratio and sputtering duration of 90, 120 and 150 minutes respectively is 305 kgf/mm², 310 kgf/mm² and 334 kgf/mm², this treatment has significant increase in hardness at 90, 120, and 150 minutes. Microstructure testing to measure the thickness of the electroplating layer results, showing that the thickness of the layer resulting from the sputtering process with a gas ratio of 30% N₂ and a TiN sputtering duration of 120 minutes shows there are vacancies on the surface inserted by hard TiN atoms.

Keywords: TiN sputtering, hardness, AISI 316L, microstructure

Abstrak

Biomaterial berbasis logam adalah material yang memiliki sifat tahan karat yang tinggi. Sifat utama yang harus dimiliki oleh biomaterial berbasis logam adalah kesesuaian dengan sel hidup (*excellent biocompatibility*). AISI 316L banyak digunakan untuk tujuan implantasi dalam operasi bedah ortopedis karena ketahanan korosi dan propertis mekanik yang baik serta harga yang murah. Penelitian ini bertujuan mendapatkan nilai kekerasan permukaan dan struktur mikro pada penampang 316L dalam media infus. Proses *sputtering* dilakukan pada permukaan 316L dengan variasi lama *sputtering* 60, 90, 120 dan 150 menit dengan perbandingan variasi gas 20% N₂ dan 30% N₂, menggunakan tegangan 5 kV dan arus yang digunakan yaitu 5-10 mA pada tekanan 0.079 mbar. Hasil penelitian menunjukkan nilai kekerasan pada permukaan material terjadi peningkatan kekerasan permukaan karena pengaruh perbandingan gas 30% N₂ dan durasi *sputtering* 90, 120 dan 150 menit secara berturut-turut yaitu 305 kgf/mm², 310 kgf/mm² dan 334 kgf/mm². Pada perlakuan ini terjadi peningkatan kekerasan yang signifikan pada menit 90, 120 dan 150 menit. Pengujian struktur mikro menunjukkan hasil proses *sputtering* dengan perbandingan gas 30 % N₂ dan durasi *sputtering* TiN 120 menit. Kekosongan pada permukaan disisipi oleh atom TiN.

Kata-kata kunci: *sputtering* TiN, struktur mikro, kekerasan *Vickers*, AISI 316L

1. Pendahuluan

Komponen permukaan dan material lapisan tipis yang direkayasa semakin didorong dan meningkatkan suatu kebutuhan yang ditingkatkan dan perbaiki nilai kekerasan dan struktur mikro yang terbentuk pada suatu permukaan material. Material SS (*stainless steel*) 316L merupakan kelompok material yang sangat penting pemanfaatannya yang sangat luas dalam bidang kedokteran dan terlebihnya dalam bidang dunia industri [1]. [2] AISI 316L banyak digunakan untuk tujuan implantasi dalam operasi bedah ortopedis karena ketahanan korosi dan propertis mekanik yang baik serta harga yang murah, tetapi AISI 316L kurang baik sifat biokompatibilitasnya dengan tubuh sehingga untuk material implan dengan bahan *stainless steel* AISI 316L tidak dapat digunakan untuk jangka waktu lama karena pada lingkungan cairan tubuh (*body fluid*) terjadi korosi lokal serta adanya peristiwa pelepasan ion menuju jaringan di sekitar implan sehingga dapat menimbulkan ancaman baru bagi pasien [2]. Biomaterial implan digunakan sebagai pengganti patah tulang atau untuk penunjang proses penyembuhan pasien patah tulang (*Elmqvist R. Cardiac Pacemakers and Defibrillators*). Paduan metal yang umumnya digunakan untuk pencakokan ortopedi ada tiga yaitu *stainless steel*, paduan kobalt-khrom, titanium dan paduannya [3]. *Stainless steel* adalah material yang sudah sangat lama dikenal dan paling disukai untuk piranti ortopedik fiksasi internal karena ketahanan korosi yang tinggi, sifat mekaniknya yang baik, harganya tidak mahal dibandingkan dengan kobalt-khrom, titanium dan paduannya, serta biokompatibel [4]. Juga telah dilaporkan bahwa jenis *stainless steel* AISI 316L untuk cangkok ortopedik menimbulkan korosi dalam lingkungan tubuh manusia dan melepaskan ion-ion krom, besi dan nikel [5]. Khrom dan nikel dikenal karosinogen, dan mereka tidak hanya ditemukan dalam jaringan sekitar piranti cangkok, tetapi juga dalam sampel darah dan urin, sering pada tingkat lebih tinggi dari pada individu profesional yang terkena logam ini. Salah satu cara yang dilakukan untuk meningkatkan ketahanan korosi dan sifat mekanis dari *stainless steel* AISI 316L adalah dengan cara melakukan perlakuan permukaan (*surface treatment*) [6].

Perlakuan *sputtering* TiN dengan empat variasi lama waktu *sputtering* serta dua perbandingan komposisi gas Argon dan Nitrogen. Pengujian yang akan dilakukan meliputi uji struktur mikro dan uji kekerasan, parameter proses *sputtering* kuat arus ditetapkan sebesar 5-10 mA, tegangan 5 KV dengan jarak antara *substrat* dan target 10 mm, dan variasi lama waktu *sputtering* yaitu 60, 90, 120 dan 150 menit dengan gas *sputter* berupa campuran gas Ar dan N₂. Perlakuan permukaan pada material dapat merubah sifat mekanis dan ketahanan korosi permukaan material. Perlakuan permukaan yang pernah dilakukan salah satunya adalah *Surface mechanical attrition treatment* (SMAT). *Surface*

mechanical attrition treatment (SMAT) adalah salah satu perlakuan permukaan yang digunakan pada biomedis. Durasi waktu SMAT meningkatkan kekerasan permukaan, kekasaran permukaan, dan kemampuan *wettability* pada AISI 316L. SMAT merubah permukaan awal dengan sifat yang kurang hydrophilic [7].

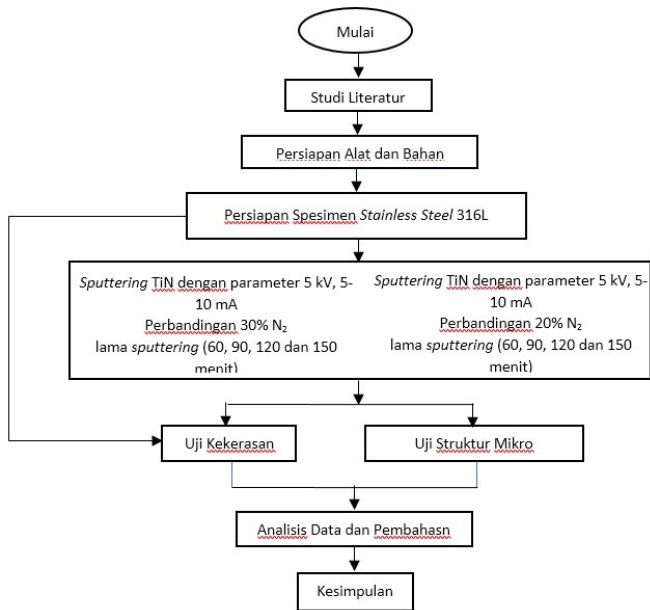
Metode *sputtering* sangat baik untuk meningkatkan sifat keras, tahan aus, tahan korosi dan tahan suhu tinggi. Metode *sputtering* telah terbukti mampu meningkatkan kekerasan permukaan logam dengan beberapa keuntungan antara lain; dapat melapisi lapisan tipis dari bahan dengan titik leleh tinggi, dapat melapisi bahan logam, paduan, semi konduktor dan bahan isolator, daya rekat tinggi, ketebalan lapisan dapat dikontrol, dan penghematan bahan yang dideposisikan [6].

Menganalisa sifat mikro lapisan tipis TiN pada *substrat* Al hasil plasma *sputtering* dengan variasi suhu (150, 200, 250 dan 300 °C), waktu deposisi (0.5, 1.0, 1.5 dan 2 jam) gas reaktif nitrogen (5, 6, 7 dan 8 sccm). Karakterisasi nilai kekerasan lapisan tipis TiN pada *substrat* Al hasil deposisi *sputtering* diperoleh sebesar 142,05 KHN, pada kondisi suhu 300 °C, waktu deposisi 2 jam dan aliran gas N₂ = 5 sccm dan untuk cuplikan standar 116 KHN dilakukan dengan *mikrohardness tester*. Karakterisasi struktur mikro hasil lapisan tipis TiN pada *substrat* Al dengan SEM diperoleh permukaan lapisan yang tidak merata, ketebalan lapisan sekitar 22,05 μm dan komposisi unsur kimia di permukaan dengan EDS diperoleh kandungan Ti = 15,43 %; N₂ = 5,64 % dan Al = 78,94 % atom. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh proses *sputtering* TiN pada material *stainless steel* AISI 316L, suatu lapisan baru akan terbentuk pada permukaan dan akan dianalisis pengaruh sifat *stainless steel* AISI 316L ditinjau dari struktur mikro dan permukaan kekerasan untuk aplikasi bahan *biomaterial* alternatif dan sebagai referensi untuk dunia medis, terutama bahan pembuatan plat penyambung patah tulang.

2. Metode Penelitian

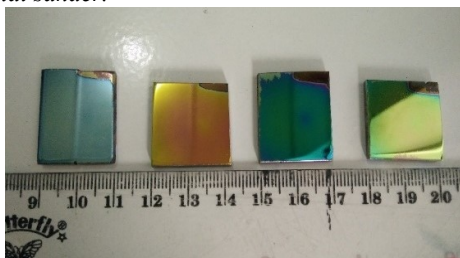
Penelitian ini menggunakan material pengujian yaitu *stainless steel* 316L sedangkan material pelapis adalah *material titanium target* yang digunakan pada proses *sputtering* dan gas nitrogen merupakan gas yang reaktif yang mengakibatkan reaksi kimia dengan atom titanium dalam proses *sputtering* akan membentuk senyawa TiN, gas argon digunakan sebagai gas *sputter*, alat dan bahan disiapkan dalam eksperimen ini sehingga membantu dalam proses pengerjaan sketsa dan spesimen. Penelitian ini menggunakan variasi lama waktu *sputtering* yaitu 60, 90, 120 dan 150 menit, proses *sputtering* TiN pada lapisan menggunakan arus sebesar 5-10 mA dan tegangan 5 kV, jarak antar target dan substrat 10 mm, serta variasi perbandingan 20% N₂ dan 30% N₂, dimana N₂

merupakan aliran gas reaktif. Dan Gambar 1 menunjukkan diagram alir langkah penelitian dibawah.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

Lokasi penelitian ini dilakukan di Badan Tenaga Nuklir Nasional (PSTA) untuk proses perlakuan permukaan *sputtering* TiN, sedangkan untuk pengujian struktur mikro dan uji kekerasan diuji di laboratorium bahan Teknik Mesin dan Industri UGM. Spesimen *stainless steel* 316L dipotong berbentuk persegi empat dengan ketebalan 3 mm sebanyak 4 buah spesimen dapat dilihat pada Gambar 2, setelah dipotong spesimen dihaluskan menggunakan amplas grade 400, 800, 1200, 2000 *mesh*, dibantu dengan alat *orbital sander*.



Gambar 2. Spesimen *stainless steel* 316L sudah dipotong

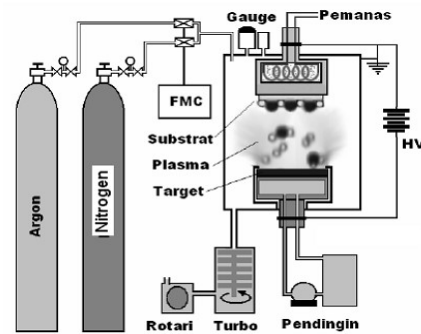
Gambar 3 menunjukkan proses *finishing* spesimen, *autosol metal polish* digunakan untuk menghilangkan goresan dan membuat permukaan spesimen lebih halus, agar permukaan spesimen lebih mengkilap, setelah spesimen mengkilap selanjutnya di cuci dengan cairan alkohol dan digetarkan selama kurang lebih 15 menit didalam *ultra sonic cleaner* lalu dikeringkan. Preparasi spesimen dibalut rapi dengan *tissue* dan disimpan pada tempat yang kedap udara sehingga dapat terhindar dari proses oksidasi agar dapat dilanjutkan pada proses *sputtering*. Parameter

yang ditetapkan untuk proses *sputtering* TiN dengan kuat arus adalah sebesar 5-10 mA dengan tegangan 5 kV, variasi lama waktu *sputtering* yaitu 60, 90, 120 dan 150 menit, jarak antar target dan substrat 10 mm, serta variasi perbandingan 20% N₂ dan 30% N₂.



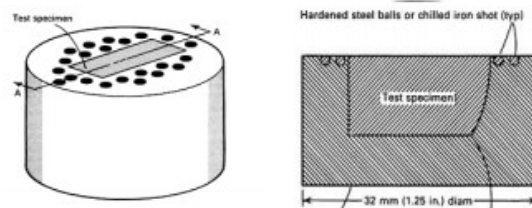
Gambar 3. Spesimen siap di Uji

Tabung reaktor dari *stainless steel* digunakan sebagai alat *sputtering* yang dilengkapi dengan sebuah jendela kaca, pemegang target, pemegang substrat, pemegang daya arus searah, vakum, pompa vakum (*turbo*) alat ukur arus, tegangan, pendinginan target dan pemanas substrat. Gambar 4 menunjukkan skema alat proses *sputtering* yang digunakan dalam penelitian ini.



Gambar 4. Skema sistem deposisi *sputtering* DC (Wirjoadi, dkk. 2009)

Uji struktur mikro dilakukan untuk mengetahui struktur mikro pada spesimen *stainless steel* yang terbentuk setelah di *sputtering*. Pemotongan dilakukan dalam arah lateral untuk mendapatkan penampang melintang, kemudian spesimen di haluskan dengan kertas amplas 400, 800, 1200, 2000, dan 5000 *mesh*.

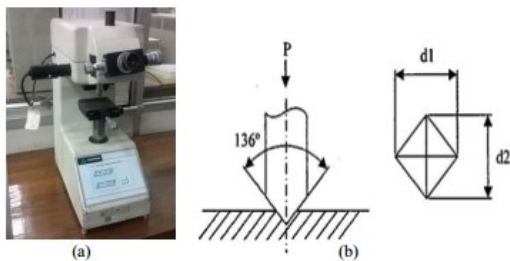


Gambar 5. Hasil *mounting* spesimen uji struktur mikro

Proses selanjutnya spesimen dipoles menggunakan *autosol* dengan bantuan kain beludru sampai tanpa adanya goresan. Kemudian spesimen diamati dengan

menggunakan mikroskop optik yang dilengkapi dengan optilab yang dihubungkan dengan komputer.

Sedangkan uji kekerasan (Gambar 6) dilakukan dengan metode uji kekerasan mikro *Vickers*, pengujian kekerasan akan dilakukan dengan metode uji kekerasn mikro vicker dan menggunakan indenter berbentuk piramida yang terbuat intan dan dasarnya berbentuk bujur sangkar (Gambar 6b). Pengujian menggunakan standar ASTM E384 dengan pemberian beban 100 gram selama 10 detik. Setiap spesimen diberi jarak 5 kali diagonal bekas pada titik injakan indenter pada permukaan specimen dan di dapatkan rata-ratanya. Titik pertama adalah permukaan yang terkena perlakuan permukaan. Foto dan Skematik pengujian pada Gambar 4.

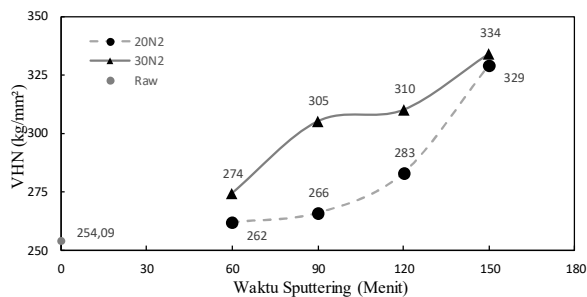


Gambar 6. (a) Foto alat Uji kekerasan mikro *Vickers* (b) skema bentuk indenter

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Uji Kekerasan Permukaan

Hasil pengujian kekerasan pada material baja tahan karat 316L dengan perlakuan *sputtering* TiN dapat meningkatkan nilai kekerasan pada permukaan material. Nilai kekerasan yang terjadi sangatlah bervariasi tergantung parameter *sputtering* TiN. Pengujian kekerasan yang digunakan pada penelitian ini menggunakan metode *vickers*, sehingga data yang dihasilkan merupakan nilai kekerasan *vickers* (HVN).



Gambar 7. Pengaruh proses *sputtering* TiN pada kekerasan permukaan.

Gambar 7 terlihat bahwa spesimen mengalami kenaikan kekerasan permukaan setelah *sputtering*. Proses *sputtering* dapat meningkatkan nilai kekerasan permukaan [8]; [1]. Nilai dari material sebelum perlakuan (*raw material*) sebesar 254,09 kgf/mm² menjadi 262 kgf/mm² setelah 60 menit perlakuan *sputtering* dengan perbandingan gas 20% N₂, tetapi pada perbandingan gas 30% N₂ pada waktu yang sama

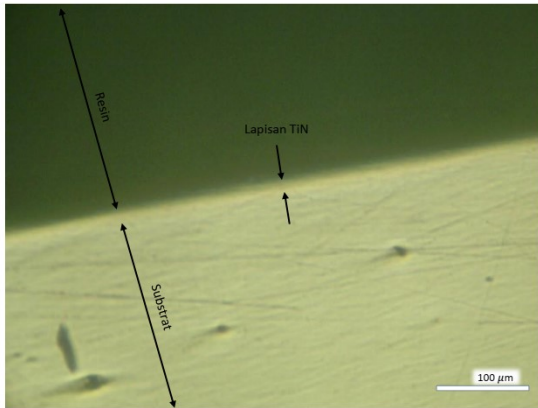
meningkat menjadi 274 kgf/mm². Peningkatan nilai kekerasan permukaan tersebut tidak signifikan. Peningkatan nilai kekerasan hanya 3,1% dari material awal untuk perlakuan *sputtering* dengan perbandingan gas 20% N₂, tetapi untuk perbandingan gas 30% N₂ meningkat 7,04% dari material awal. Nilai kekerasan akan meningkat seiring dengan meningkatnya durasi *sputtering* [9]. Nilai kekerasan permukaan pengaruh perbandingan gas 20% N₂ dan durasi *sputtering* 90, 120 dan 150 menit secara berturut turut yaitu 266 kgf/mm², 283 kgf/mm² dan 329 kgf/mm². Peningkatan kekerasan permukaan pada durasi sebelum 90 menit tidak terlalu signifikan, tapi durasi di atas 90 menit (120 dan 150 menit) memiliki peningkatan nilai kekerasan permukaan yang signifikan. Nilai kekerasan permukaan pengaruh perbandingan gas 30% N₂ dan durasi *sputtering* 90, 120 dan 150 menit secara berturut turut yaitu 305 kgf/mm², 310 kgf/mm² dan 334 kgf/mm². Pada perlakuan ini terjadi peningkatan kekerasan yang signifikan pada menit 90, 120 dan 150 menit. Peningkatan kekerasan tersebut disebabkan karena terjadi kesetimbangan antara atom nitrogen yang terdepositasi kepermukaan serta bereaksi dengan unsur Fe dan unsur-unsur lainnya dari substrat untuk membentuk fase baru.

Pada waktu *sputtering* TiN selama 60 menit nilai kekerasannya masih relatif rendah, karena kemungkinan terbentuknya lapisan senyawa yang masih kecil; tetapi dengan bertambahnya waktu *sputtering* akan memperbesar lapisan senyawa dan mencapai optimum pada waktu *sputtering* 150 menit. Lapisan senyawa yang terbentuk bergantung pada kandungan nitrogen dalam plasma, dan ketebalannya bergantung pada perbandingan gas dan waktu *sputtering*. Maka dapat dikatakan bahwa pada waktu 60 menit ini masih dalam tahap penataan butiran saja atau belum sampai pada tahap perenggangan celah antara batas butir, sehingga atom-atom TiN yang terdepositasi masih sangat sedikit menyebabkan nilai kekerasan tidak naik secara signifikan. Untuk waktu deposisi 90, 120, dan 150 menit nilai kekerasan semakin meningkat dengan signifikan, hal ini terjadi karena pada waktu deposisi 90 menit sudah masuk dalam tahap perenggangan celah diantara batas butir dan atom Ti berinteraksi dengan atom N membentuk ikatan TiN, kemudian atom-atom TiN terdifusi dan menyisip masuk kedalam substrat, sehingga semakin lama waktu deposisi nilai kekerasannya semakin meningkat. Nilai kekerasan permukaan meningkat seiring dengan bertambahnya durasi *sputtering*. Nilai kekerasan meningkat seiring dengan berkurangnya ukuran butiran dan fraksi volume yang lebih tinggi pada batas butir [10]. Semakin lama waktu deposisi berarti lapisan yang terbentuk akan semakin banyak dan lapisan menjadi semakin tebal. Dengan semakin tebalnya lapisan, maka kerapatan pada batas butir menjadi semakin meningkat. Karena kerapatan semakin tinggi akan menyebabkan terjadinya

pertumbuhan butir yang disertai dengan pembentukan kekosongan dan pori-pori mikro [11].

3.2. Uji Struktur Mikro

Pengujian struktur mikro pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui lapisan TiN yang terdifusi ke permukaan specimen dan membentuk lapisan tipis pada arah melintang dari specimen yang telah diberi perlakuan *sputtering* TiN.



Gambar 8. Struktur mikro penampang melintang AISI 316L dengan perbandingan gas 30 % N₂ dan durasi *sputtering* TiN 20 menit.

Gambar 8 menunjukkan pengujian struktur mikro dapat digunakan untuk mengukur ketebalan lapisan hasil elektroplating. Ketebalan pada permukaan hasil elektroplating dilihat tanpa menggunakan larutan etsa. Pengambilan Gambar hasil elektroplating didapatkan pada permukaan yang terkena perlakuan *sputtering*. Gambar 5.13 memperlihatkan ketebalan lapisan hasil proses *sputtering* dengan perbandingan gas 30 % N₂ dan durasi *sputtering* TiN 120 menit. Kekosongan pada permukaan disisipi oleh atom TiN, sehingga meningkatkan densitas permukaan specimen. Lapisan tipis TiN bersifat keras dan berfungsi sebagai lapisan pelindung oksidasi pada permukaan *substrat*. Hal ini sesuai dengan hasil uji kekerasan dan uji korosi, lapisan TiN tersebut dapat meningkatkan kekerasan dan ketahanan terhadap korosi.

Keadaan permukaan kasar ini dapat meningkatkan daya lekat lapisan pada permukaan [12]. Jadi, semakin kasar permukaan yang akan *disputtering* kemungkinan dapat meningkatkan ketebalan lapisan pada permukaan.

4. Kesimpulan

Penelitian di atas dapat disimpulkan bahwa suatu lapisan baru terbentuk pada permukaan dengan merujuk pada kesimpulan hasil pengujian kekerasan pada material baja tahan karat 316L dengan perlakuan *sputtering* TiN menunjukkan bahwa nilai kekerasan pada perlakuan *sputtering* meningkat dengan bertambahnya waktu variasi dan bertambahnya perbandingan gas N₂.

Pengujian struktur mikro dapat digunakan untuk mengukur ketebalan lapisan hasil *electroplating* pada permukaan yang terkena perlakuan *sputtering*. ketebalan lapisan hasil proses *sputtering* dengan perbandingan gas 30 % N₂ dan durasi *sputtering* TiN 120 menit. Kekosongan pada permukaan disisipi oleh atom TiN.

Daftar Rujukan

- [1] Wirjoadi, Siswanto, Bambang, dan Sudjtmoko. (2009). Analisis sifat mikro lapisan tipis tin pada substrat al hasil plasma, *Pros. PPI - PDIPN- Batan Yogyakarta*, 1–7
- [2] Sridhar, T. M., Mudali, Kamachi, U., Subbaiyan, M., *Corrosion Science*, 45 (2003) 237-252.
- [2] U. Kamachi Mudali, T. M. Sridhar, and R. A. J. Baldev, "Corrosion of bio implants," *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 601–637, 2003, doi: 10.1007/BF02706450.
- [3] T. Sundararajan and Z. Praunseis, "The effect of nitrogen implantation on the corrosion resistance of titanium in comparison with oxygen- and argon-ion implantations," *Mater. Tehnol.*, vol. 38, no. 1/2, p. str. 19-24, 2004
- [4] Yeung, K.W.K., Poon, R.W.Y., Chu, P.K., Chung, C.Y., Liu, X.Y., Lu, W.W., Chan, D., Chan, S.C.W., Luk, K.D.K., Cheung, K.M.C., 2007, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. DOI 10.1002/jbm.a, 403-414
- [5] A. Ziębowicz and J. Marciniak, "The preoperative miniplates treatment - influence on the corrosion behavior," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 18, no. 1–2, pp. 199–202, 2006.
- [6] T. Sujitno, W. Andriyanti, Suprpto, V. HR, and D. Priyantoro, "Pelapisan TiN Pada Biomaterial Berbasis Logam Tipe SS 316 Menggunakan Teknik D-C Sputtering," *Pus. Sains dan Teknologi. Akselerator Badan Teknologi Nuklir Nasional.*, vol. 75, pp. 33–34
- [7] B. Arifvianto, Suyitno, M. Mahardika, P. Dewo, P. T. Iswanto, and U. A. Salim, "Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI 316L," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 418–426, 2011, doi: 2010.10.038.
- [8] S. Soeharto, D. I. Rahmawati, dan T. Suyitno, "Pengaruh Implantasi Ion Titanium Nitrida Terhadap Sifat Mekanik Biomaterialisasi 316L," *J. Sains Mater. Indonesia.*, vol. 13, no. 4, pp. 22–26, 2018.
- [9] J. S. Widiatmo and J. Hendrarsakti. "Process control of milk pasteurization using Geothermal brine under Geothermal brine temperature and flow rate disturbance," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 254, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/254/1/01.2018.
- [10] H. N. Shah, V. Chawla, R. Jayaganthan, and D. Kaur. "Microstructural characterizations and hardness evaluation of d.c. reactive magnetron sputtered CrN thin films on stainless steel substrate," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 103–110, 2010, doi: 10.1007/s12034-010-0014-z.
- [11] A. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 3rd ed., San Diego and p. 147. Press, 2002, "M.Ohring, materials Science of Thin Films, 3rd., San Diego, Academic Press, 2002, pp.170-172.,," *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., pp. 10–27, 2018.

- [12] V. Azar, B. Hashemi, R. Yazdi, and Mahboobeh, "The effect of shot peening on fatigue and corrosion behavior of 316L stainless steel in Ringer's solution," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3546–3551, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.04.015.