

**KESAN ZINK OKSIDA (ZnO) KE ATAS SIFAT
SERAMIK HIDROOKSIAPATIT**

OLEH

HASAN ZUHUDI BIN ABDULLAH

Tesis ini diserahkan untuk memenuhi
keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

OKTOBER 2002

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, bersyukur saya ke hadrat Allah S. W.T kerana dengan izin dan limpahan rahmatNya, saya dapat menjalankan dan menyelesaikan penyelidikan ini dengan jayanya. Seterusnya dapat saya menyempurnakan penulisan tesis ini dengan baik.

Dikesempatan ini saya merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan ribuan terima kasih kepada Profesor Radzali Othman di atas segala kesediaan, kesanggupan dan kesungguhan beliau untuk menjadi penyelia selama saya menjalankan penyelidikan ini. Beliau telah banyak meluangkan masa memberikan bimbingan, tunjuk ajar, bantuan, motivasi dan nasihat yang tak ternilai. Penghargaan ditujukan kepada Gagasan Projek Bioseramik IRPA 03-02-5-7005 yang telah menyediakan bahan dan juga bantuan kewangan semasa menjalankan penyelidikan ini.

Penghargaan juga ditujukan kepada Dekan Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan Dan Sumber Mineral, Prof. Madya Dr. Khairun Azizi Mohd Azizli. Timbalan Dekan, Prof. Madya Dr. Ahmad Fauzi Mohd Noor, Pengerusi Rancangan Kejuruteraan Bahan, Prof. Madya Dr. Zainal Arifin Ahmad, Pensyarah-Pensyarah, Guru-Guru, semua Kakitangan Teknikal di atas sokongan yang diberikan. Kepada Maizlinda Izwana, Mohd Zaheruddin, Mohd Hatta, Encik Mohd Shahid, Marlinda dan Khairel Rafezi, terima kasih di atas segala bantuan, dorongan dan nasihat yang dihulurkan untuk melancarkan lagi penyelidikan ini.

Akhir sekali penghargaan tak terhingga kepada ayahanda, Abdullah Mat Deris dan bonda, Che Muji Mat Daud dan keluarga tersayang di atas dorongan semangat dan sokongan yang telah diberikan selama ini. Kehadrat Allah S.W.T. saya mohonkan doa' semoga yang saya sebutkan di atas mendapat balasan amal dan limpahan rahmat atas segala keikhlasannya.

Amin ya rabbal A'lamin.

KANDUNGAN

	Muka surat
PENGHARGAAN	i
KANDUNGAN	ii
SENARAI JADUAL	vi
SENARAI RAJAH	vii
SENARAI LAMPIRAN	xii
TATATANDA	xiii
ABSTRAK	xv
ABSTRACT	xvii
BAB 1: PENGENALAN	1
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Objektif Penyelidikan	3
1.3 Pendekatan Kajian	4
BAB 2: KAJIAN PERSURATAN	6
2.1 Pendahuluan	6
2.2 Bahan Bioperubatan	6
2.3 Bahan Bioseramik	8
2.4 Hidroksiapatit	9
2.5 Tulang Asli dan Seramik Hidroksiapatit	11
2.6 Penghasilan Hidroksiapatit	13
2.7 Sifat Mekanikal Hidroksiapatit	14
2.8 Kestabilan Terma	16
2.9 Zink dan Zink Oksida	18
2.10 Pengikat	20
2.10.1 Pemplastik	21
2.10.2 Polietilena Glikol (PEG)	23
2.10.3 Polivinil Alkohol (PVA)	24

	Muka surat
2.11 Proses Pemesinan	24
2.11.1 Parameter Pemesinan	25
2.11.2 Kelajuan Potong	26
2.11.3 Kedalaman Potong	28
2.11.4 Kadar Suapan	28
2.12 Nilai Kekasaran Permukaan	29
 BAB 3: BAHAN DAN KAEDAH UJI	 31
3.1 Pendahuluan	31
3.2 Bahan Mentah	31
3.2.1 Serbuk Hidroksiapatit	31
3.2.2 Serbuk Zink Oksida	33
3.2.3 Pengikat	33
3.2.3.1 Polivinil Alkohol	34
3.2.3.2 Polietilena Glikol	34
3.2.4 Larutan Calgon	35
3.2.5 Air Suling	35
3.3 Ujian Bahan Mentah	35
3.3.1 Analisis Pendarflour Sinar -X (XRF)	35
3.3.2 Ujian Kehilangan Cucuh (LOI)	37
3.3.3 Analisis Taburan Saiz Partikel (Malvern)	37
3.3.4 Analisis Mikrostruktur TEM	38
3.4 Penyediaan Jasad	39
3.4.1 Kaedah Pencampuran Basah	39
3.4.2 Penggranulan	40
3.5 Penyediaan Spesimen	41
3.5.1 Spesimen Bar	41
3.5.2 Spesimen Silinder	42
3.6 Pengkelasan Spesimen	43
3.7 Pensinteran	44

	Muka surat
3.8 Ujian	46
3.8.1 Ujian Fizikal	46
3.8.1.1 Ujian Kecut Bakar	46
3.8.1.2 Ujian Ketumpatan Pukal dan Keliangan Ketara	47
3.8.2 Ujian Mekanikal	48
3.8.2.1 Ujian Tiga Titik (Modulus Pecah, MOR)	49
3.8.3 Analisis Pembelauan Sinar- X (XRD)	50
3.8.4 Analisis Mikrostruktur – (SEM)	52
3.9 Pemesinan	53
3.9.1 Cara Pemesinan	53
3.9.2 Ujian Kekasaran Permukaan, Ra	54
 BAB 4 : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	 56
4.1 Pendahuluan	56
4.2 Pencirian Bahan Mentah	56
4.2.1 Serbuk Hidroksipatit	58
4.2.2 Serbuk Zink Oksida	61
4.3 Analisis Jasad Anum	62
4.3.1 Kekuatan Patah Jasad Anum	63
4.3.2 Mikrostruktur Permukaan Patah Jasad Anum	65
4.4 Analisis Spesimen Selepas Pensinteran	67
4.4.1 Perubahan Warna	68
4.4.2 Analisis Pengecutan	72
4.4.3 Ujian Ketumpatan Pukal Dan Keliangan Ketara	78
4.4.4 Analisis Fasa (XRD)	88
4.4.5 Ujian Kekuatan Patah	98
4.4.6 Analisis Mikrostruktur	105
4.5 Analisis Spesimen Selepas Pemesinan	118
4.5.1 Analisis Kekasaran Permukaan Sebelum Pembakaran	118

Muka surat

4.5.2 Analisis Kekasaran Permukaan Selepas Pembakaran 123

BAB 5: KESIMPULAN DAN CADANGAN	126
5.1 Kesimpulan	126
5.2 Cadangan	128
 RUJUKAN	 129
 LAMPIRAN-LAMPIRAN	 136
Lampiran A Contoh Pengiraan	137
Lampiran B Taburan Saiz Partikel	140
Lampiran C Data Analisis XRF & Gambarajah Fasa	144
Lampiran D Data Ujian Pengecutan	147
Lampiran E Data Keliangan Ketara & Ketumpatan Pukal	149
Lampiran F Data Ujian Kekuatan Patah & Kekasaran Permukaan	153
Lampiran G Laporan Ringkas Proses Penggranulan	158
 TERBITAN KERTAS KERJA	 160

SENARAI JADUAL

	Muka Surat
Jadual 2.1: Paras bendasing yang dibenarkan dalam HA gred perubatan mengikut piawaian ASTM F 1185-88 (<i>Willmann, 1996</i>).	11
Jadual 2.2: Sifat-sifat mekanikal bagi sistem tulang dan kalsium fosfat (<i>Lavernia dan Scheonung, 1991</i>).	12
Jadual 2.3: Sifat-sifat mekanikal bagi tulang femur manusia (<i>Ravaglioli dan Krajewski, 1992</i>).	12
Jadual 2.4: Perbandingan sifat-sifat fizikal bahan yang berlainan untuk kegunaan perubatan (<i>Ravaglioli dan Krajewski, 1993</i>)	16
Jadual 2.5: Bahan pemplastik (<i>Reed, 1989</i>).	22
 Jadual 3.1: Unsur bendasing yang hadir (peratus berat) dalam HA1 dan HA2 seperti tercatat pada botol.	 33
Jadual 3.2: Komposisi dan tatacara spesimen uji.	44
Jadual 4.1: Kandungan (dalam sebutan oksida, kecuali klorin) tiga bahan mentah utama dinyatakan dalam % berat dengan menggunakan XRF.	57
 Jadual 4.2: Keputusan nisbah dan Ca/P saiz partikel (d_{50}) bagi HA1, HA2 dan ZnO.	 57
Jadual 4.3: Pembolehubah pemesinan yang ditetapkan, Mustakim 1999.	119
Jadual 4.4: Perbandingan kekasaran permukaan.	119
Jadual 5.1: Perubahan sifat fizikal dan mekanikal pada HA1Z dan HA2Z	126
Jadual 5.2: Perbandingan nilai kekuatan spesimen HA2Z yang disinter dengan HIP dan sinter biasa.	127

SENARAI RAJAH

Muka surat

Rajah 2.1: Gambarajah keseimbangan fasa kalsium fosfat (<i>Knepper et al, 1997</i>).	10
Rajah 2.2 : Parameter pemesinan yang berkaitan dengan pelarikan iaitu kedalaman potong, d (mm); garis pusat awal bahan kerja, D_0 (mm); garis pusat akhir bahan kerja, D_i (mm); kelajuan potong, V_c (m/min); putaran pengumpar, N (putaran/min); Kadar suapan, f (mm/put).	27
Rajah 2.3: Kesan kadar suapan terhadap permukaan bahan kerja.	30
Rajah 3.1: Carta alir penyediaan spesimen bar dan silinder.	32
Rajah 3.2: Sudut pembelauan, θ_1 untuk partikel besar dan sudut pembelauan, θ_2 untuk partikel kecil.	38
Rajah 3.3: Kitaran proses pensinteran.	45
Rajah 3.4: Dimensi dan pembebanan yang dikenakan untuk ujian tiga titik.	49
Rajah 3.5: Pembelauan sinar -x oleh satah hablur bahan pada ruang antara satah, d .	51
Rajah 3.6: Cara pelarikan dan kedudukan mata alat semasa pemesinan.	53
Rajah 3.7: Pengukuran kekasaran, R_a .	55
Rajah 4.1a: Mikrograf TEM serbuk HA1 yang berbentuk jejarum. Panjang bar ialah 200 nm.	58
Rajah 4.1b: Mikrograf TEM serbuk HA2 yang berbentuk bujur. Panjang bar ialah 50 nm.	59
Rajah 4.2: Mikrograf SEM ZnO. Panjang bar ialah 1 μm .	59
Rajah 4.3: Perbandingan spektrum XRD HA1 dengan spektrum dari data fail ICDD 9-432 (hidroksiapatit), 9-169 (β -trikalsium fosfat).	60

Rajah 4.4: Perbandingan spektrum XRD HA2 dengan spektrum dari data fail ICDD 9-432 (hidroksiapatit), 9-169 (β -trikalsium fosfat).	61
Rajah 4.5: Spektrum XRD ZnO dengan spektrum dari data fail ICDD 36-1451 (zinkit).	62
Rajah 4.6: Kekuatan patah (MOR) jasad anum HA1Z pada saiz granul dan peratus pengikat yang berlainan.	63
Rajah 4.7: Mikrograf SEM permukaan patah jasad anum bagi spesimen HA1Z 4G.	65
Rajah 4.8: Mikrograf SEM permukaan patah jasad anum bagi spesimen HA1Z 1/3.	65
Rajah 4.9: Mikrograf SEM permukaan patah jasad anum bagi spesimen HA1Z 2/2.	66
Rajah 4.10 : Mikrograf SEM permukaan patah jasad anum bagi spesimen HA1Z 3/1.	66
Rajah 4.11 : Mikrograf SEM permukaan patah jasad anum bagi spesimen HA1Z 4A.	66
Rajah 4.12: Keadaan spesimen tulen bagi spesimen HA1 dan HA1Z dengan campuran pengikat yang berlainan selepas pembakaran (a,1150; b,1200; c,1250; d,1300; e,1350 °C). (Pembesaran 1.5X)	70
Rajah 4.13: Keadaan spesimen HA2Z dengan kombinasi pengikat yang berlainan selepas pembakaran (a,1150; b,1200; c,1250; d,1300; e,1350 °C). (Pembesaran 1.5X)	71
Rajah 4.14: Peratus pengecutan isipadu lawan suhu bakar bagi spesimen HA1 dengan campuran pengikat yang berlainan.	72

Rajah 4.15: Graf peratus pengecutan isipadu lawan suhu bakar bagi spesimen HA1Z dengan campuran pengikat yang berlainan.	73
Rajah 4.16: Peratus pengecutan isipadu lawan suhu bakar bagi spesimen HA2 dengan campuran pengikat yang berlainan.	74
Rajah 4.17: Peratus pengecutan isipadu lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z dengan campuran pengikat yang berlainan.	75
Rajah 4.18: Peratus pengecutan isipadu lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z (HIP) dengan campuran pengikat yang berlainan dengan menggunakan HIP.	76
Rajah 4.19: Ketumpatan pukal lawan suhu bakar bagi spesimen HA1.	78
Rajah 4.20: Ketumpatan pukal lawan suhu bakar bagi spesimen HA1Z dengan kandungan pengikat yang berbeza-beza.	79
Rajah 4.21: Ketumpatan pukal lawan suhu bakar bagi spesimen HA2.	80
Rajah 4.22: Ketumpatan pukal lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z.	81
Rajah 4.23: Ketumpatan pukal lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z yang dibakar dengan HIP.	82
Rajah 4.24: Peratus keliangan ketara lawan suhu bakar bagi spesimen HA1 dengan kandungan pengikat yang berbeza-beza.	83
Rajah 4.25: Peratus keliangan ketara lawan suhu bakar bagi spesimen HA1Z dengan kandungan pengikat yang berbeza-beza.	84
Rajah 4.26: Peratus keliangan ketara lawan suhu bakar bagi spesimen HA2.	85

Rajah 4.27: Peratus keliangan ketara lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z.	86
Rajah 4.28: Peratus keliangan ketara lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z yang dibakar dengan HIP.	87
Rajah 4.29: Analisis XRD bagi spesimen HA1 pada suhu 1150°C, 1200°C, 1250°C dan 1350°C.	90
Rajah 4.30: Analisis XRD bagi spesimen HA1Z pada suhu 1150, 1200 dan 1250°C.	91
Rajah 4.31: Analisis XRD bagi spesimen HA1Z pada suhu 1300 dan 1350°C.	92
Rajah 4.32: Analisis XRD bagi spesimen HA2 pada suhu 1150, 1200 dan 1250°C.	93
Rajah 4.33: Analisis XRD bagi spesimen HA2 pada suhu 1300 dan 1350°C.	94
Rajah 4.34: Analisis XRD spesimen HA2Z pada suhu 1150, 1200 dan 1250°C.	96
Rajah 4.35: Analisis XRD bagi spesimen HA2 pada suhu 1300 dan 1350°C.	97
Rajah 4.36: Kekuatan patah lawan suhu bakar bagi spesimen HA1 dengan campuran pengikat yang berlainan.	99
Rajah 4.37: Kekuatan patah lawan suhu bakar bagi spesimen HA1Z dengan campuran pengikat yang berlainan.	100
Rajah 4.38: Kekuatan patah lawan suhu bakar bagi spesimen HA2 dengan campuran pengikat yang berlainan.	102
Rajah 4.39: Kekuatan patah lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z dengan campuran pengikat yang berlainan.	103

Rajah 4.40: Kekuatan patah lawan suhu bakar bagi spesimen HA2Z (HIP) dengan campuran pengikat yang berlainan.	104
Rajah 4.41: Mikrograf SEM permukaan patah spesimen HA1 dengan campuran pengikat yang berbeza dibakar pada suhu 1150 - 1350°C.	106
Rajah 4.42: Mikrograf SEM permukaan patah spesimen HA1Z dengan campuran pengikat yang berbeza dibakar pada suhu 1150 - 1350°C.	108
Rajah 4.43: Mikrograf SEM permukaan patah spesimen HA2 dengan campuran pengikat yang berbeza dibakar pada suhu 1150 – 1350°C.	111
Rajah 4.44: Mikrograf SEM permukaan patah spesimen HA2Z dengan campuran pengikat yang berbeza dibakar pada suhu 1150 - 1350°C.	115
Rajah 4.45: Mikrograf SEM permukaan patah spesimen HA2Z (HIP) dengan campuran pengikat yang berbeza dibakar pada suhu 1200 - 1350°C.	117
Rajah 4.46: Kekasaran permukaan lawan campuran pengikat bagi spesimen HA1Z sebelum pembakaran.	120
Rajah 4.47: Kekasaran permukaan lawan campuran pengikat bagi spesimen HA2Z sebelum pembakaran.	121
Rajah 4.48: Kekasaran permukaan lawan campuran pengikat bagi spesimen HA1Z selepas dibakar pada suhu 1200°C.	123
Rajah 4.49: Kekasaran permukaan lawan campuran pengikat bagi spesimen HA2Z selepas dibakar pada suhu 1300°C.	124

SENARAI LAMPIRAN

	Muka surat
Lampiran A1: Contoh pengiraan bagi proses pencampuran	138
Lampiran A2: Contoh pengiraan daya yang dikenakan semasa penekanan	139
Lampiran B1: Taburan saiz partikel bagi HA1.	141
Lampiran B2: Taburan saiz partikel bagi HA2.	142
Lampiran B3: Taburan saiz partikel bagi ZnO.	143
Lampiran C1: Keputusan analisis XRF bagi serbuk HA1 dan HA2.	145
Lampiran C2: Keputusan analisis XRF bagi serbuk ZnO dan gambarajah fasa CaO P ₂ O ₅ .	146
Lampiran D1: Keputusan pengecutan isipadu spesimen HA1, HA2, HA1Z dan HA2Z.	148
Lampiran E1: Keputusan keliangan ketara spesimen HA1, HA2, HA1Z, HA2Z dan HA2Z (HIP).	150
Lampiran E2: Keputusan ketumpatan pukal spesimen HA1, HA2, HA1Z, HA2Z dan HA2Z (HIP).	151
Lampiran E3: Keputusan ujian kehilangan cucuh, LOI spesimen HA1, HA2, HA1Z dan HA2Z.	152
Lampiran F1: Keputusan kekuatan patah spesimen HA1, HA2, HA1Z, HA2Z dan HA2Z (HIP).	154
Lampiran F2: Keputusan kekasaran permukaan spesimen HA1Z dan HA2Z.	155
Lampiran F4: Keputusan kekasaran permukaan sebelum dan selepas pensinteran spesimen HA1Z dan HA2Z.	156
Lampiran F5: Contoh keputusan analisis kekasaran permukaan.	157
Lampiran G1: Laporan Proses Penggranulan	159

TATATANDA

1/3	-	1 % PVA + 3 % PEG
2/2	-	2 % PVA + 2 % PEG
3/1	-	3 % PVA + 1 % PEG
4A	-	4 % PVA
4G	-	4 % PEG
BHN	-	Nilai kekerasan Brinell
Caz	-	$\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$
CIP	-	<i>Cold Isostatic Pressing</i>
<i>d</i>	-	Kedalaman potong
Di	-	Garis pusat akhir bahan kerja
Do	-	Garis pusat bahan kerja
f	-	Kadar suapan
HA	-	Hidroksiapatit
HA1	-	Hidroksiapatit (Fluka)
HA1Z	-	Hidroksiapatit (Fluka) + 10 % ZnO
HA2	-	Hidroksiapatit (Merck)
HA2Z	-	Hidroksiapatit (Merck) + 10 % ZnO
HIP	-	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
LOI	-	<i>Loss on ignition</i>
N	-	Putaran pengumpar, rpm
PEG	-	Polietilena glikol
PVA	-	Polivinil alkohol

r	-	Jejari hujung mata alat
SEM	-	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TCP	-	Trikalsium fosfat
TEM	-	<i>Transmission Electron Microscope</i>
Tg	-	Suhu peralihan kaca
Vc	-	Kelajuan potong
XRD	-	<i>X-ray diffraction</i>
XRF	-	<i>X-ray fluorescence</i>
Zc	-	Zinkit (ZnO)

ABSTRAK

Dua bahan hidroksiapatit (HA) telah digunakan dalam penyelidikan ini iaitu HA1 dan HA2, dan ini telah dibekalkan oleh dua pembekal yang berlainan. Kedua-dua bahan HA1 dan HA2 dicampurkan dengan bahan tambah zink oksida (ZnO) sebanyak 10% berat. Semasa penyediaan spesimen, dua jenis bahan pengikat digunakan iaitu polivinil alkohol (PVA) dan polietilena glikol (PEG). Sebanyak 4% daripada berat, bahan pengikat telah dicampurkan semasa pencampuran basah. Campuran (2% PVA + 2% PEG) didapati terbaik bagi menghasilkan spesimen silinder untuk ujian pemesinan jasad anum. Ini kerana sifat yang terhasil daripada peratusan sistem pengikat ini dapat meningkatkan padatan dan kekuatan jasad anum. Spesimen bar yang dihasilkan telah dibakar pada lima suhu yang berbeza iaitu 1150, 1200, 1250, 1300 dan 1350°C dengan tempoh rendam selama 2 jam. Spesimen bar (HA2Z) juga dibakar dengan menggunakan HIP (*Hot Isostatic Pressing*) pada suhu 1200, 1250, 1300 dan 1350°C. Selepas dibakar, kajian sifat fizikal (perubahan warna, pengecutan, keliangan dan ketumpatan), sifat mekanikal (kekuatan patah), analisis fasa (XRD) dan analisis mikrostruktur permukaan patah (SEM) telah dilakukan ke atas spesimen tersebut. Pemesinan jenis pelarikan lurus, pelarikan muka dan pelarikan bersudut turut dilakukan ke atas jasad anum berbentuk selinder untuk mendapatkan data kekasaran permukaan selepas mesin dan selepas disinter.

Kedua-dua bahan HA1 dan HA2 jelas menunjukkan sifat yang berbeza. Bahan HA1 menunjukkan warna putih selepas dibakar sehingga 1350°C manakala HA2 berubah menjadi biru khususnya pada suhu melebihi 1250°C. Bahan HA1 yang ditambah ZnO (HA1Z) berubah warna menjadi sedikit kekuningan pada suhu tinggi (1300°C dan 1350°C)

sementara HA2 yang ditambah ZnO (HA2Z) berubah warna menjadi kehijauan. Sifat mekanikal (kekuatan patah) HA1Z akan meningkat ke paras optimum (1200°C) sebelum menurun, manakala HA2Z akan meningkat dengan peningkatan suhu bakar (1150°C - 1350°C). Pengecutan dan ketumpatan HA1Z berkurang dengan peningkatan suhu bakar (1150°C – 1350°C) dan keadaan yang sebaliknya berlaku pada HA2Z yang mana pengecutan dan ketumpatan meningkat dengan peningkatan suhu pembakaran (1150°C – 1350°C). Keliangan kedua-dua spesimen menunjukkan kelakuan yang sama iaitu meningkat dengan peningkatan suhu bakar. Analisis XRD yang dilakukan ke atas bahan HA1 menunjukkan perubahan fasa HA kepada fasa β -TCP selepas pembakaran pada suhu 1150°C manakala HA2, tidak menunjukkan sebarang perubahan sehingga suhu 1300°C . Permukaan patah dianalisis menggunakan SEM dan daripada mikrograf, didapati penambahan ZnO ke dalam HA1 dan HA2 menambahkan liang pada spesimen. Bagi spesimen HA1Z, bahan ZnO telah mengubah struktur HA1 menjadi lebih berliang apabila terbentuknya fasa $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ pada suhu 1250°C . Dapat diperhatikan juga keliangan HA2Z bertambah disebabkan ZnO telah melambatkan proses pensinteran HA2.

Ujian pemesinan menunjukkan kekasaran permukaan spesimen-spesimen sebelum dan sesudah dibakar berada dalam julat $0.61\mu\text{m} – 1.93\mu\text{m}$ dan ini didapati lebih baik daripada jasad ubin biskut ($\text{Ra} = 3.69 \mu\text{m}$) tetapi lebih tinggi daripada ubin berlicau ($\text{Ra} = 0.13\mu\text{m}$) yang digunakan sebagai perbandingan.

THE EFFECT OF ZINC OXIDE (ZnO) ON THE PROPERTIES AND MACHINEABILITY HYDROXYAPATITE CERAMICS

ABSTRACT

Two types of hydroxyapatite (HA) were used in this study, i.e. HA1 and HA2, which were supplied by two different suppliers. Both HA1 and HA2 were mixed with 10% zinc oxide (ZnO). In the preparation of specimens, two types of polymeric binder were used, i.e. polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG). The total amount of binder was added 4 % by weight. A binder system of 2% PVA + 2% PEG was found to be the most suitable for producing cylindrical specimens for machining in the green state. This is due to the properties of the binder system which provided the most optimum strength and compaction for the green body. Bar specimens were produced and sintered at five different temperatures, viz. 1150, 1200, 1250, 1300 and 1350°C with 2 hours soaking. Bar specimen (HA2Z) were also sintered using Hot Isostatic Pressing, HIP at 1200, 1250, 1300 and 1350°C. After sintering, the specimen were analyzed for physical properties (colour variation, shrinkage, porosity and bulk density), mechanical properties (fracture strength), phase analysis (XRD) and fracture surface microstructure analysis (SEM). Cylindrical specimens were also machined under three different modes, i.e. straight, face and angled. Surface roughness data were collected after machining in the green state and after sintering.

Both HA1 and HA2 showed obvious contrasting properties. HA1 indicated a white colouration upon sintering (1150°C - 1350°C) whilst HA2 showed a pronounced blue colouration especially at temperatures above 1250°C. HA1 added with ZnO (HA1Z) became yellowish when sintered at higher temperatures (1300 °C and 1350 °C) whilst HA2

added with ZnO (HA2Z) became greenish. The mechanical properties (fracture strength) of HA1Z showed a maximum value at 1200°C whilst HA2Z showed a continuous increase with the sintering temperature (1150°C – 1350°C). The shrinkage and bulk density of HA1Z showed a similar trend as the fracture strength (showed a maximum) whilst HA2Z increased with the sintering temperature. Both HA1Z and HA2Z exhibit the same trend in porosity, i.e the porosity decreased as the sintering temperature increased. Phase analysis (XRD) conducted on HA1 and HA2 showed the changing of HA phase to β -TCP phase after sintering at 1150°C for HA1 whereas HA2 showed no phase changes before 1300°C. Microstructure examination of the fracture surfaces were carried using SEM. From the micrographs, it is shown that ZnO contributed directly to the porosity in HA1 and HA2. ZnO has changed the structure of HA1 and made it more porous with the appearance of $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ phase at 1250 °C. ZnO also contributed to the pores in HA2 and retard the sintering process.

The machining results showed that the surface roughness of the specimens before and after sintering were in the range 0.61 μm – 1.93 μm and it is better than a biscuit tile body ($\text{Ra} = 3.69 \mu\text{m}$) but rougher than a glazed tile body ($\text{Ra} = 0.13 \mu\text{m}$) which were used for comparison.

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Pendahuluan

Penggunaan bahan untuk memulih atau membaiki tisu dan organ tubuh manusia yang rosak atau yang dijangkiti penyakit bukanlah sesuatu yang baru. Penggunaan yang pertama yang tercatat adalah 4000 tahun yang lampau seperti yang disebut dalam sebuah catatan bedah yang silam (*Surgical Papyrus Edwin Smith*) mengenai penggunaan bahan jahit (*sutures*) untuk menutup luka. Pada masa yang sama, catatan perubatan Hindu, Mesir dan Yunani memperihalkan pemindahan tulang daripada haiwan kepada manusia. Penggunaan bahan-bahan daripada sumber bukan kehidupan yang pertama dicatat dalam tahun 1550 iaitu mengenai penggunaan dawai emas sebagai bahan jahit. Ia disusuli tidak lama selepas itu oleh penggunaan pertama peranti perubatan, iaitu pepiring emas untuk membaiki lelangit mulut yang pecah. Pada lewat kurun 1800, terdapat banyak laporan mengenai pepiring dan pin logam untuk membetulkan tulang-tulang yang patah (*Radzali dan Zainal, 1992*).

Sejak zaman berzaman, peranti logam telah digunakan untuk memulihkan tulang dan sendi manusia kerana bahan tersebut adalah tegar, mulur dan kuat. Walaupun banyak bahan logam yang telah digunakan, hanya tiga jenis aloi logam sahaja yang dianggap sesuai pada masa kini untuk kegunaan sebagai implan struktur iaitu aloi besi (keluli nirkarat 316L), aloi titanium (Ti-6Al-4V) dan aloi kobalt (*Radzali dan Zainal, 1992*).

Bagaimanapun penggunaan logam sebagai bahan implan pada bahagian tulang yang menanggung beban dan sentiasa bergerak sering mengalami masalah kehausan pada jangka masa panjang. Oleh itu, penggantian semula dengan kos yang tinggi perlu dilakukan berulang kali. Keadaan ini akan merumitkan pengguna.

Sehubungan dengan itu kajian terhadap bahan seramik telah dikenalpasti sebagai alternatif baru bagi menggantikan implan logam. Contohnya alumina berketumpatan tinggi telah digunakan di Jepun dan Jerman lebih 20 tahun yang lalu (*Radzali dan Zainal, 1992*). Sifatnya yang kuat dan keras dapat mengurangkan kadar haus dan serpihan semasa pengoperasiannya. Peringkat awal penggunaan bahan seramik ini sebagai implan telah dipelopori oleh Dr. F. Boutin (1982) untuk menggantikan sendi pinggul palsu (*THR, Total Hip Replacement*) di negaranya, Perancis.

Penyelidikan ke atas bahan seramik terus mendapat perhatian penyelidik terutama dari aspek keserasian biologi dengan badan manusia iaitu saling tindakan antara tulang dan implan di dalam badan. Berasaskan konsep ini beberapa bahan seramik telah dikenalpasti sebagai bahan bioserasi, di antaranya ialah trikalsium fosfat (TCP), seramik kaca dan hidroksiapatit (HA). Antara tiga bahan tersebut hidroksiapatit (HA) adalah bahan yang paling berpotensi bertindak sebagai implan dalam badan kerana keserasian biologinya yang tinggi dan juga menyamai kandungan mineral dalam tulang. Walaupun begitu bahan HA yang dibekalkan oleh pembekal yang berbeza mempunyai kualiti yang berbeza. Oleh yang demikian, penyelidikan dilakukan bagi mendapat HA yang paling sesuai untuk digunakan sebagai implan.

Penyelidikan tentang kekuatan, ketahanan dan pertumbuhan tisu terhadap HA masih lagi dilakukan bagi memperolehi implan yang paling optimum. Namun perolehan sifat-sifat tersebut juga bergantung kepada bahan tambah yang dicampurkan. Bahan tambah yang baik adalah bahan yang serasi dengan badan disamping dapat meningkatkan kekuatan bahan HA. Berpandukan kajian yang dilakukan oleh Ito (2002), ion Zn dapat membantu pembentukan tulang dalam badan dan Billotte et al (1997) mendapati ZnO yang ditambah ke dalam sistem kalsium fosfat dapat mempengaruhi pencantuman antara liang. Cara pemprosesan juga merupakan faktor yang penting dalam penghasilan sifat HA yang akan diperolehi. Antara pemprosesan yang sering dilakukan untuk mendapatkan bentuk hasilan adalah pengacuan slip, penekanan serbuk separa kering dan kaedah sol-gel.

Kaedah-kaedah ini didapati sukar untuk mendapatkan bentuk akhir yang dikehendaki bagi menepati keperluan pengguna. Masalah ini boleh diatasi dengan proses pemesinan jasad anum bahan HA, walaupun pada umumnya bahan seramik sukar dimesin kerana sifatnya yang rapuh. Penyelidikan awal menunjukkan hasilan daripada proses penekanan serbuk separa kering boleh dimesin kepada bentuk yang dikehendaki.

1.2 Objektif Penyelidikan

Penyelidikan yang dilakukan adalah berpandukan objektif berikut:-

1. Mengkaji tabii pensinteran, mikrostruktur dan sifat dua bahan hidroksiapit yang berbeza.
2. Mengkaji kesan bahan tambah ZnO ke atas sifat dan mikrostruktur hidroksiapit.

3. Mengkaji kesan bahan pengikat organik ke atas kebolehmesinan jasad dan kekasaran permukaan jasad tersinter.

1.3 Pendekatan Kajian

Tatacara penghasilan sampel HA ini adalah berdasarkan kajian yang telah dilakukan dalam Kumpulan Bioseramik, Universiti Sains Malaysia. Langkah kerja yang sama dituruti memandangkan keputusan yang bakal diperolehi akan dibandingkan dan menambah kepada pengumpulan data dalam gagasan Projek Bioseramik IRPA 03-02-5-7005 yang lebih besar di bawah pimpinan dan seliaan Profesor Radzali Othman. Penyelidikan ini telah dibahagikan kepada beberapa bahagian agar ia lebih sistematik.

Bahagian awal penyelidikan ini, analisis pendarflour sinar-X (XRF) dilakukan ke atas kedua-dua bahan HA dan bahan tambah ZnO untuk mengetahui ketulenan bahan berkenaan. Seterusnya analisis taburan saiz partikel juga dilakukan untuk memastikan pencampuran yang seragam agar tiada perbezaan saiz yang ketara di antara bahan-bahan yang digunakan.

Bahagian kedua, penyelidikan melibatkan proses penyediaan jasad dan spesimen. Proses pencampuran basah dipilih untuk mencampurkan bahan HA, bahan tambah dan bahan pengikat. Hasilan ini seterusnya dikeringkan dan dijadikan serbuk untuk proses penggranulan dan pengayakan. Serbuk yang telah digranul akan ditekan kepada jasad anum bentuk bar dan silinder. Proses penekanan hidraulik satu paksi digunakan untuk menghasilkan jasad bentuk bar manakala penekanan isostatik sejuk (*CIP, Cold Isostatic*

Pressing) digunakan untuk menghasilkan bentuk jasad silinder (khusus bagi penghasilan jasad anum yang lebih padat untuk dimesin).

Langkah seterusnya adalah proses pembakaran ke atas jasad anum menggunakan relau yang beroperasi secara automatik. Sebagai tambahan, spesimen berbentuk bar dibakar dengan menggunakan proses penekanan isostatik panas (*HIP, Hot Isostatic Pressing*) untuk memperolehi pensinteran yang lebih sempurna.

Spesimen bar yang telah dibakar seterusnya dilakukan ujian fizikal, mekanikal, analisis pembelauan sinar-X (XRD) dan analisis mikrostruktur. Ujian fizikal yang dijalankan ke atas spesimen tersinter ialah ujian peratus kecut bakar, ketumpatan pukal dan kelriangan ketara. Ujian mekanikal yang dijalankan ialah ujian kekuatan patah jasad anum dan spesimen yang telah dibakar. Analisis XRD dilakukan ke atas spesimen untuk mengetahui fasa yang hadir sebelum dan selepas pembakaran. Seterusnya analisis mikrostruktur permukaan patah dilakukan dengan menggunakan mikroskop imbasan elektron (*SEM, Scanning Electron Microscope*).

Bahagian akhir penyelidikan ini adalah pemesinan ke atas spesimen silinder menggunakan kaedah pelarikan muka, pelarikan lurus dan pelarikan bersudut. Selepas proses pemesinan, kekasaran permukaan diukur pada spesimen sebelum dan selepas pembakaran.

BAB 2

KAJIAN PERSURATAN

2.1 Pendahuluan

Bahan seramik hidroksiapatit (HA) merupakan bahan seramik yang boleh digunakan sebagai bahan gantian untuk tulang manusia. Ini kerana bahan HA mengandungi unsur kalsium dan fosfat yang juga merupakan komponen utama dalam tulang manusia. Sehubungan itu, pemahaman yang mendalam terhadap penggunaan HA sebagai bahan bioperubatan adalah merupakan faktor utama bagi memperluaskan lagi penggunaan bahan ini. Bab ini juga akan membincangkan sifat-sifat utama HA dan kelebihan bahan HA sebagai implan. Seterusnya, penumpuan juga dibuat terhadap cara penghasilan bentuk implan dan peranan penggunaan bahan tambah dan bahan pengikat.

2.2 Bahan Bioperubatan

Bahan bioperubatan merupakan bahan yang diproses dan digunakan dalam badan manusia untuk menggantikan atau merawat tisu yang dijangkiti penyakit atau rosak. Contoh bahan bioperubatan ialah logam, seramik, kaca, tisu biologi terproses semula, polimer dan komposit. Bahan bioperubatan perlu mempunyai ciri-ciri seperti berikut:

- i) Boleh berfungsi dengan selamat dan sesuai dengan kegunaan
- ii) Tidak mudah gagal semasa penggunaan dan tidak toksik
- iii) Selamat digunakan untuk pesakit
- iv) Tiada tindak balas kimia yang dapat mempengaruhi fungsi semasa penggunaan

Bahan bioperubatan mestilah ada keserasian dengan persekitaran semulajadi atau perumah. Di antara ciri-ciri bahan yang boleh mempengaruhi keserasian ialah jenis dan bentuk bahan, komposisi bahan, permukaan, keseluruhan bahan (pukal), sifat-sifat kimia, fizik, mekanik serta pengaruh keadaan semasa penggunaan.

Bahan bioperubatan yang diletakkan dalam badan dipanggil ‘implan’. Apa yang perlu diambil perhatian di dalam penggantian implan adalah tindakbalas perumah (tisu sekeliling) terhadap bahan implan. Ini merupakan tindak balas sistem hidupan terhadap kehadiran bahan bioperubatan (biasanya sistem bukan hidupan). Bahan bioperubatan boleh dikelaskan kepada tiga iaitu biolengai, bioerap dan bioaktif. Bahan bioperubatan yang tidak bertindakbalas dengan perumah dikenali sebagai bahan biolengai. Umumnya bahan biolengai terdiri daripada bahan bioperubatan seperti logam, aloi logam, polimer, komposit dan seramik (*Knepper et al, 1997*).

Walaupun begitu, bahan biolengai ini secara praktiknya tidak wujud kerana masih terdapat tindakbalas bahan implan dengan tisu perumah dengan kadar yang sangat rendah (*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*). Bahan biolengai yang biasa digunakan sebagai implan ialah aloi titanium dan aloi kobalt-kromium untuk dijadikan batang (*stem*) sendi pinggul, alumina sebagai tempurung lutut tiruan dan zirkonia sebagai bebola kepala femoral (*Willman, 1996*).

Bahan bioperubatan yang tererap secara perlahan-lahan dan digantikan dengan tisu semulajadi di dalam sistem hidupan dikenali sebagai bahan bioerap (*Hench, 1998a*). Ia bertindak sebagai struktur sementara kepada pembentukan tisu semulajadi. Kadar cepat

atau perlahan bahan ini lulus bergantung kepada metabolisme dalam badan. Bahan yang biasa digunakan sebagai bahan bioerap ialah trikalsium fosfat (TCP) untuk menggantikan rahang atau bahagian kepala (*Hench, 1998a*).

Bahan bioaktif pula dapat dijelaskan sebagai bahan perantaraan di antara bahan bioerap dan biolengai. Bahan bioaktif boleh bertindakbalas dengan tisu tulang melalui tindakbalas antara muka (*Hench, 1998a*). Hasil daripada tindakbalas ini, ikatan akan terbentuk antara tisu dan implan. Ketebalan ikatan ini bergantung kepada bahan yang digunakan dan masa. Bahan bioaktif yang berliang membentuk ikatan antara muka lebih kukuh. Jika saiz liang melebihi 100 μm , darah dapat dibekalkan kepada tisu perumah. Penggantian tisu implan kepada tisu semulajadi juga bergantung kepada bahan yang digunakan. Bahan bioaktif yang telah dikomersilkan adalah seperti kaca bioaktif 45S5, seramik kaca A/W dan hidroksiapatit sintetik tumpat (*Hench, 1998b*).

2.3 Bahan Bioseramik

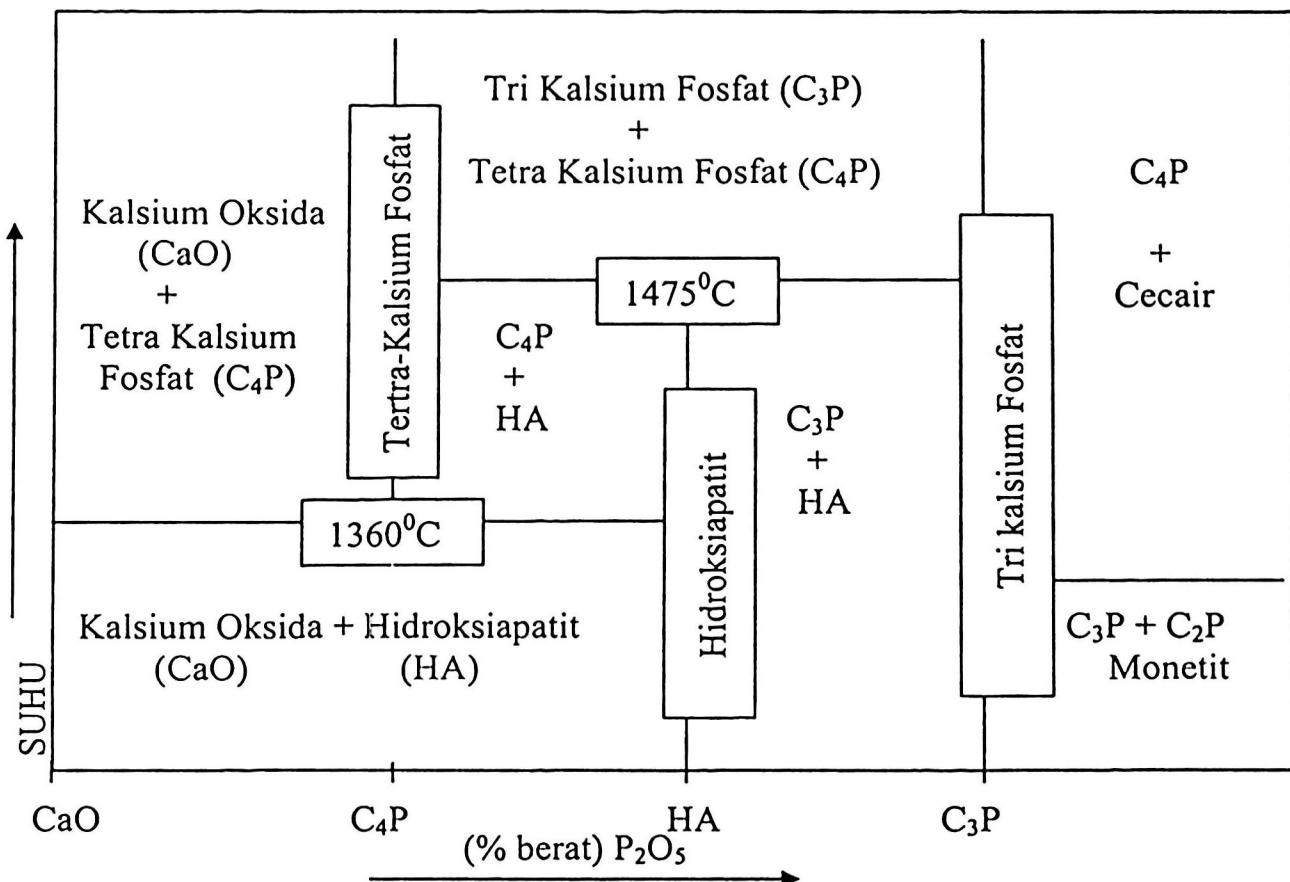
Bahan bioseramik boleh didapati dalam pelbagai bentuk hablur. Antaranya ialah hablur tunggal (*sapphire*), polihablur (alumina, zirkonia, hidroksiapatit dan trikalsium fosfat), kaca (*Bio-glass*), seramik kaca (seramik kaca A/W) dan komposit (Bio-glass diperkuat gentian keluli nirkarat, polietilena-hidroksiapatit dan logam disalut hidroksiapatit) (*Hench, 199; Willman, 1996*). Bahan bioseramik yang terus mendapat perhatian penyelidik ialah bahan bioseramik yang bersifat bioaktif iaitu hidroksiapatit (HA). Walaupun begitu, bahan biolengai terus digunakan sebagai implan semenjak 20 tahun yang lalu kerana kekuatan

mekanikal yang tinggi berbanding bahan bioaktif. Bahan bioseramik bersifat biolengai seperti alumina dan zirkonia dijadikan implan pada bahagian yang menanggung beban yang tinggi dan sentiasa bergerak. Antara bahagian yang digantikan dengan bahan ini ialah bebola kepala femoral dan cawan acetabular (*Willmann, 1996*).

Bahan bioseramik yang bersifat bioaktif iaitu hidroksiapatit mempunyai komposisi dan struktur yang sama dengan seramik yang wujud secara semulajadi di dalam tulang (kalsium hidroksiapatit). Maka penyelidikan terus dilakukan untuk memperkuatkan lagi bahan ini dan seterusnya membolehkan ia digunakan sebagai implan pada semua bahagian badan.

2.4 Hidroksiapatit

Bahan hidroksiapatit (HA), dengan formula kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah salah satu fasa yang stabil di antara pelbagai kalsium fosfat pada suhu yang tinggi. HA yang telah dibentuk perlu disinter pada suhu tinggi untuk memperolehi bentuk yang kuat dan menghindarkan daripada sebarang jangkitan penyakit. Keistimewaan ini menjadikan ia satu faktor yang penting untuk kegunaan dalam bidang perubatan. Bahan ini yang wujud dalam nisbah Ca/P ialah 1.67 mempunyai sifat aktiviti bio yang menarik iaitu menggalakan pertumbuhan tisu tulang dalam badan manusia.



Rajah 2.1: Gambarajah keseimbangan fasa kalsium fosfat yang berbeza-beza (*Knepper et al, 1997*).

Kepelbagaiannya ini mudah difahami melalui gambarajah keseimbangan fasa kalsium fosfat seperti dalam Rajah 2.1. Gambarajah keseimbangan fasa yang lebih terperinci disertakan dalam Lampiran C2. Bagaimanapun, HA untuk kegunaan perubatan perlu mempunyai piawaian tertentu bagi memastikan bahan yang digunakan selamat untuk jangka masa yang ditetapkan. Ini kerana HA wujud dengan pelbagai kandungan bendasing dalam peratusan yang kecil. Penentuan kandungan bendasing dalam HA yang selamat untuk digunakan dalam gred perubatan adalah berdasarkan piawaian ASTM F 1185-88 seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 2.1.

Jadual 2.1: Paras bendasing yang dibenarkan dalam HA gred perubatan mengikut piawaian ASTM F 1185-88 (*Willmann, 1996*).

Bendasing (<i>Impurity</i>)	Kandungan maksimum dibenarkan (ppm)
Arsenik (As)	3
Kadmium (Cd)	5
Raksa (Hg)	5
Plumbum (Pb)	30
Jumlah logam berat	30

2.5 Tulang Asli dan Seramik Hidroksiapatit

Tulang terdiri daripada tiga komponen asas iaitu bahan bukan organik, bahan organik dan air. Komponen fasa bukan organik telah mengambil tempat sebanyak 69% daripada berat tulang dan sebahagian besarnya terdiri daripada bahan HA. Bahan seramik lain yang hadir di dalam tulang termasuklah dwikalsium fosfat, oktakalsium fosfat amorfus dan trikalsium fosfat. Untuk itu sistem seramik kalsium fosfat adalah ideal memandangkan sistem ini wujud di dalam tulang semulajadi. HA dan trikalsium fosfat (TCP) adalah 2 jenis seramik kalsium fosfat yang biasa digunakan untuk penggantian tulang (*Lavernia dan Scheonung, 1991*).

Tulang yang terdiri daripada struktur berliang membenarkan darah mengalir melaluinya. Ini ada persamaan dengan seramik terutama sekali seramik berliang (HA). Seramik berliang (HA) yang mempunyai saiz liang melebihi $100 \mu\text{m}$ akan membenarkan pertumbuhan tisu tulang (*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*). Walaupun saiz liang yang didapati pada tulang

hampir sama dengan saiz liang yang didapati pada seramik HA tetapi struktur liang yang terdapat dalam tulang berbeza dengan struktur liang HA yang dihasilkan secara sintetik (*Lavernia dan Scheonung, 1991*).

Sifat mekanikal seramik kalsium fosfat yang rapuh merupakan faktor yang menghadkan penggunaannya. Daripada Jadual 2.2 dan Jadual 2.3 dapat dijelaskan secara ringkas sifat-sifat mekanikal tulang dan sistem kalsium fosfat yang paling lazim digunakan. Tulang telah dicirikan sebagai bahan ortopedik dengan sifat mekanikal yang sangat kompleks. Jadual 2.2 dan Jadual 2.3 bagaimanapun memberikan idea umum bagaimana kelakuan tulang secara mekanikal.

Jadual 2.2: Sifat-sifat mekanikal bagi sistem tulang dan kalsium fosfat (*Lavernia dan Scheonung, 1991*).

Bahan	Kekuatan Mampatan (MPa)	Modulus (MPa)
Kalsium Fosfat Tumpat	20.7 - 897	34.5 - 103.5
Kalsium Fosfat Berliang	6.9 - 69	-
Tulang (<i>Cancellous</i>)	41.4 - 62.1	-
Tulang kortikal	138	13.8

Jadual 2.3: Sifat-sifat mekanikal bagi tulang femur manusia (*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*).

Jenis Tegasan	MPa
Kekuatan Tegangan	89 - 118
Kekuatan Lenturan	76
Kekuatan Mampatan	125 - 166
Kekuatan Ricih	65
Modulus Kenyal	19500 - 20500

Sistem kalsium fosfat mempunyai modulus kenyal lebih tinggi daripada tulang kortikal, tetapi ia juga bergantung kepada keliangan bahan tersebut. Sistem kalsium fosfat bagaimanapun sangat rapuh dan mempunyai hayat lesu yang rendah. Tanda-tanda gagal secara rapuh sukar dikesan kerana hanya sedikit ubah bentuk yang berlaku. Ia boleh menjadi masalah utama apabila sistem kalsium fosfat digunakan pada bahagian yang menanggung beban yang tinggi atau kawasan bertegasan tinggi pada rangka (*Lavernia dan Scheonung, 1991*).

2.6 Penghasilan Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA) boleh dihasilkan melalui dua kaedah utama iaitu menggunakan bahan mentah daripada bahan semulajadi (tulang lembu dan karang) dan secara sintetik. Kedua-dua kaedah penghasilan ini mempunyai kebaikan dan keburukan yang tersendiri. Kajian awal menunjukkan penggunaan tulang lembu dan karang adalah bersesuaian kerana ia mempunyai sambungan antara liang-liang yang sama seperti tulang manusia (*Willmann, 1996*). Namun penggunaan ini terbatas disebabkan oleh kekotoran dan bendasing yang wujud dalam bahan-bahan tersebut. Keadaan ini boleh menyebabkan kesan sampingan kepada pengguna. Cara penghasilan HA sintetik termasuklah tindakbalas keadaan pepejal (proses kering) dan kaedah kimia basah. Secara umum, proses kimia basah meluas digunakan untuk menghasilkan serbuk yang lebih halus, lebih homogen dan lebih reaktif.

Bahan HA yang dihasilkan dengan kaedah sintetik oleh industri mempunyai ketulenan yang tinggi, sifat fizikal yang baik dan bebas daripada jangkitan (*Willmann, 1996*). Sehubungan dengan itu penumpuan telah diberikan kepada penghasilan HA melalui kaedah sintetik.

Umumnya HA yang dihasilkan melalui kaedah sintetik wujud dalam pelbagai bentuk seperti jejarum, gentian dan sfera. Seterusnya proses pembentukan perlu dilakukan ke atas serbuk ini untuk mendapatkan bentuk yang diingini. Proses pembentukan yang sering digunakan adalah kaedah penuangan slip, pengacuan suntikan dan penekanan serbuk separa kering.

2.7 Sifat Mekanikal dan Fizikal Hidroksiapatit

Sifat mekanikal HA boleh diperjelaskan dengan mempertimbangkan kajian terhadap mikrostruktur. Di antaranya ialah saiz partikel HA, keliangan dan bahan tambah. Saiz partikel yang halus ($< 20 \mu\text{m}$) menghasilkan padatan yang tinggi dan menjadikan pensinteran lebih sempurna seterusnya menyumbangkan kepada kekuatan. Parameter keliangan memainkan peranan penting dan keliangan dibahagikan kepada keliangan mikro dan keliangan makro. Apabila terdapat banyak liang maka kekuatan akan berkurang. Akan tetapi kedua-dua liang ini penting bagi bahan HA. Liang mikro adalah liang di antara partikel tersinter yang ditinggalkan selepas pensinteran. Liang makro adalah liang yang dihasilkan dengan mengubah cara pemprosesan dan penambahan bahan tambah. Saiz liang makro yang dihasilkan untuk pertumbuhan tisu perlu melebihi $100 \mu\text{m}$ bagi membenarkan salur darah dapat memasuki liang berkenaan (*Lavernia dan Scheonung, 1991*). Saiz liang yang mencapai $300 \mu\text{m}$ adalah sesuai untuk pertumbuhan sel tulang (*Klawitter et al, 1980*).

Apabila saiz liang meningkat, maka kekuatan mekanik akan berkurang. Ini kerana saiz liang yang besar akan menjadi tempat bermulanya kegagalan. Bagi menguatkan bahan HA,

bahan yang mempunyai kekuatan yang lebih tinggi daripada bahan HA akan ditambah. Antara bahan yang ditambah ialah zirkonia, alumina, titanium dan keluli nirkarat 316L (*Knepper et al, 1997*). Bahan-bahan ini digunakan sama ada dalam bentuk partikel, hablur sesungut atau gentian. Bahan tambah yang mempunyai kekuatan yang tinggi akan menghalang perambatan retak dan dengan itu kekuatan akan meningkat.

Groot dan Gerosh (1974), melaporkan bahawa apabila bahan HA disinter kepada jasad tumpat atau hampir tumpat, keserasian biologinya masih dikenalkan. Walau bagaimanapun, selepas pengimplanan bahan ini tidak ditukar kepada tulang asli sepenuhnya. Ini bermaksud tidak ada lagi pertumbuhan tisu baru melalui rongga-rongga liang. Sedikit maklumat tentang sifat-sifat mekanikal bagi bahan berketumpatan tinggi telah dilaporkan oleh Jarcho (1976). Beliau menyatakan bahawa bahan yang mempunyai ketumpatan yang hampir kepada ketumpatan teori serta bebas daripada liang halus mempunyai kekuatan mampatan sebanyak 917 MPa. Peningkatan nilai ini boleh dibandingkan dengan nilai teori seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 2.4.

Bagi HA perubatan, piawaian [ASTM F1185-88] digunakan sebagai panduan. Kandungan bendasing mestilah kurang daripada 5% berat HA. Nilai lazim dan sifat disenaraikan dalam Jadual 2.4. Berdasarkan Jadual 2.4, didapati nilai keliatan patah bagi bahan HA adalah sangat rendah jika dibandingkan dengan tulang, maka seramik HA tidak mempunyai sifat mekanikal yang baik untuk digunakan sebagai bahan bagi pembebanan dinamik.

Jadual 2.4: Perbandingan sifat-sifat fizikal bahan yang berlainan untuk kegunaan perubatan (*Ravaglioli dan Krajewski, 1993*)

BAHAN	GRAVITI TENTU	KEKUATAN TEGANGAN MUTLAK (MPa)	KEKUATAN MAMPATAN MUTLAK (MPa)	MODULUS YOUNG,E (MPa)	KELIATAN PATAH KiC (MPa m)	KEKERASAN (KNOOP)	PENGKE LASAN
Tulang manusia (Kortikal)	1.7 - 2.0	60 - 160	130 - 180	3 - 30.	2 - 12.	132 - 166	semulajadi
Gigi manusia (Dentin)		50 - 60	300 - 380	15 - 20.			semulajadi
Gigi manusia (Enamel)		10 - 70.	10 - 90.	10 - 90.		400 - 3500	semulajadi
Hidroksi-apatit	3.1	40 - 300	300 - 900	80 - 120	0.6 - 1.0	400 - 4500	seramik
Trikalsium fosfat	3.14	40 - 120	450 - 650	90 - 120	1.2		seramik
Biokaca	1.8 - 2.9	20 - 350	800 - 1200	40 - 140	-2	4000 - 5000	kaca
Silika(kaca)	2.2	70 - 100		-70	0.7 - 0.8	7000 - 7500	kaca
Alumina	3.85 - 3.99	270 - 500	3000 - 5000	380 - 410	3 - 6.	15000 - 20000	seramik
Zirkonia (PSZ)	5.6 - 5.89	500 - 600		195 - 210	5 - 8.	15000- 17000	seramik

2.8 Kestabilan Terma

Sebagai bahan bioperubatan, HA biasanya digunakan dalam bentuk seramiknya. Ini bermakna serbuk HA sintetik yang telah dipadatkan perlu disinter terlebih dahulu pada suhu antara $1000 - 1350^{\circ}\text{C}$ untuk membolehkannya sesuai digunakan sebagai bahan bioperubatan. Bahan HA yang belum disinter tidak menunjukkan sifat biologi seperti seramik HA. Oleh itu, kestabilan terma bagi serbuk HA sangat penting bagi mendapatkan seramik HA tulen yang diperlukan (*Fang et al, 1994*).

Penguraian HA pada suhu tinggi sering berlaku semasa fabrikasi seramik HA. Ini melibatkan kebolehsinteran seramik apatit dan peralihan separuh atau sepenuhnya HA kepada campuran tetrakalsium fosfat (Tet CP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$) dan trikalsium fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}$). TetCP dan α -TCP mudah bertindakbalas dengan air. Jika tindakbalas sebegini berlaku dalam bioseramik, maka sifat mekanikal seramik akan merosot. Untuk mendapatkan seramik HA tulen, penguraian HA semasa fabrikasi seramik perlu dihalang. Penguraian HA membebaskan hidroksil atau molekul air daripada HA, maka semasa fabrikasi air perlu dibekalkan agar HA kekal stabil pada suhu tinggi iaitu 1360°C (*Hench, 1998b*).

Kestabilan terma HA dicirikan oleh suhu penguraiannya. Oleh kerana penguraian HA sering diikuti oleh kemunculan TCP (sama ada dalam bentuk alpha atau beta), maka suhu minimum bagi sampel HA dipanaskan dan TCP dikesan oleh XRD daripada sampel direkodkan sebagai suhu penguraian bagi sampel. Suhu penguraian yang tinggi menunjukkan kestabilan terma HA yang baik dan suhu penguraian yang rendah menunjukkan kestabilan terma yang buruk. Kestabilan terma HA adalah berlainan apabila kaedah sintesis HA yang berlainan digunakan. Contohnya, untuk HA yang disintesis secara hidrotermal didapati kestabilan termanya mencapai hingga 1370°C (*Fang et. al, 1994*) berbanding dengan sintesis secara sol gel hanya 1250°C (*Rao et.al, 1997*). Kandungan fasa seperti β -trikalsium fosfat (β -TCP) akan hadir apabila disinter pada suhu sekitar 1350°C . Fasa β -TCP mesti diminimumkan kerana fasa ini larut dengan cepat dalam persekitaran bendalir badan (*Kivrak dan Tas, 1998*). Fasa β -TCP dalam HA akan mempengaruhi kekuatan HA bergantung kepada peratus berat (% berat) fasa β -TCP yang hadir.

Kandungan β -TCP yang kurang daripada 10 % berat akan mengurangkan kekuatan HA. HA yang mengandungi β -TCP sekitar 10 % berat dapat meningkatkan kekuatan ke tahap maksimum dan apabila semakin bertambah % berat β -TCP, kekuatan HA semakin berkurang (*Raynaud, 2002*).

2.9 Zink dan Zink Oksida

Zink oksida banyak digunakan dalam industri seramik seperti dalam penghasilan kaca, licau, enamel porselin dan magnet ferit. Di dalam kaca, zink oksida dapat mengurangkan pekali pengembangan terma dan dapat menanggung rintangan kejut terma yang tinggi. Kehadiran zink oksida dalam kaca fosfat dapat meningkatkan rintangan serangan kimia (*Ceramic Industry Data Book & Buyers Guide, 1996*). Zink oksida juga digunakan sebagai ejen pemutih dalam seramik seperti enamel porselin. Selain daripada ejen pemutih zink oksida juga dicampurkan ke dalam enamel porselin di antara 0.5% – 14% untuk meningkatkan penggabungan, kilauan dan menjadikannya lebih legap.

Badan manusia mempunyai banyak ion. Ion zink merupakan salah satu ion yang penting dan amat diperlukan oleh badan manusia selain daripada ion-ion lain seperti fluorida, klorida, karbonat, magnesium, kalsium dan natrium. Penyelidikan oleh Dressen (1983) juga telah mencadangkan bahawa bahan yang mempunyai ion seperti zink, magnesium dan kalsium sesuai digunakan sebagai bahan tambah untuk HA. Secara kimia ion zink (Zn^{2+}) yang mempunyai cas yang sama dengan kalsium dapat menggantikan ion kalsium (Ca^{2+}) seperti mana yang dijelaskan oleh Narasaraju (1996). Apabila bahan HA dan ZnO bertindakbalas dengan tisu badan, maka ion zink akan terbebas ke dalam bendalir badan.

Suhu yang digunakan untuk proses pensinteran ZnO adalah di antara 900°C hingga 1400°C (*Silvia dan Richard, 1995*). Julat suhu pensinteran yang digunakan ini adalah hampir sama dengan julat suhu pensinteran dalam udara yang digunakan untuk HA iaitu di antara 1000°C hingga 1350°C. Ini akan memudahkan proses pensinteran dan menjadikan pensinteran antara HA dan ZnO lebih sempurna. Pada suhu yang rendah ZnO berwarna kuning pucat dan apabila dibakar pada suhu yang tinggi ZnO akan menjadi warna putih tulen. ZnO akan berwarna kelabu apabila dibakar pada suhu antara 450°C dan 500°C dalam oksigen bertekanan 10 – 15 mm Hg (1.33 – 2.00 kPa) (*Gray, 1954*).

Dalam bidang perubatan, zink amat berguna kepada badan manusia. Apabila kekurangan zink, kita berkemungkinan mendapat penyakit seperti pica (memakan makanan yang ganjil, biasanya berlaku kepada wanita semasa mengandung), hilang deria bau, hilang deria rasa, alopeda (hilang rambut terutamanya wanita), terbantut tumbesaran, penyakit mulut (*oral dermatitis*), badan berbau, kesukaran luka dan ulcer untuk sembuh, hipergondisme (sedikit kelemahan fungsi testis dan ovarii) dan anaemia (*Mocchegiani , 2000*).

Billotte et al (1997) menyatakan bahawa ZnO yang ditambah ke dalam sistem kalsium fosfat dapat mempengaruhi pencantuman antara liang. Keadaan ini dapat mengubah struktur liang yang terdapat dalam bahan HA dan menjadikan liang seakan-akan liang yang terdapat di dalam tulang manusia. ZnO juga telah digunakan dalam seramik kaca dalam kuantiti yang banyak iaitu di antara 57.0 % mol hingga 67.5% mol (*Jordery et, al 1999*). Memandangkan kegunaan ZnO dalam perubatan adalah terhad kerana badan manusia memerlukan di antara 0.0126 % hingga 0.0217 % daripada berat tulang, maka ZnO hanya

boleh ditambah sedikit sahaja. Ito et, al (2002) telah memasukkan Zn sebanyak 10-12 % mol ke dalam HA dan beliau mendapati Zn telah membantu pembentukan tulang, dan nilai 10% berat telah ditunjukkan sebagai had atas pembentukan tersebut.

Berdasarkan kajian yang telah dilakukan oleh Choi et, al (1998), HA yang ditambah dengan 10% Ni₃Al daripada isipadu campuran dapat meningkatkan kekuatan sehingga 120 MPa berbanding dengan 20% dan 30% Ni₃Al yang hanya kekuatan sekitar 90 MPa.

Memandangkan peranan zink amat penting dalam badan manusia dan juga sifat lain (suhu sinter yang tinggi, berwarna putih pada suhu tinggi dan ion zink dapat menggantikan ion kalsium) dapat memenuhi sifat bioseramik yang dikehendaki. Maka ZnO sebanyak 10 % daripada berat telah dipilih sebagai bahan tambah untuk HA dalam penyelidikan ini.

2.10 Pengikat

Pengikat organik digunakan untuk menambahkan kekuatan jasad anum dan memudahkan pengendalian sebelum pensinteran. Pengikat dapat mempengaruhi sifat granul seperti ketumpatan pukal, kadar aliran dan sifat penekanan. Pengikat juga dapat mempengaruhi mikrostruktur semasa pensinteran dan seterusnya kekuatan, keliangan dan ketumpatan. Untuk semburan kering dan penekanan serbuk separa kering, pengikat merupakan bahan tambah yang penting. Ia boleh bertindak sebagai pelincir semasa penekanan.

Pengikat yang baik untuk kegunaan seramik mestilah memberikan kekuatan jasad anum yang tinggi. Kekuatan jasad anum dikawal oleh ikatan antara polimer-polimer dan ikatan

antara polimer dan serbuk seramik. Biasanya ketumpatan jasad anum akan menurun dengan penambahan pengikat (*Wu et al, 1997*). Pengikat adalah polimer, maka sifat mekanik polimer memainkan peranan dalam pembentukan granul semasa penekanan dan kekuatan jasad anum. Polimer pepejal mempunyai rantau berhablur (rantai dipadat bersama dalam susunan teratur) atau rantau amorfus (mengandungi susunan rantai yang rawak). Ia boleh berubah dengan pemutusan ikatan atau gelinciran rantai. Sifat mekanik polimer bergantung kepada suhu semasa operasinya. Pada suhu yang rendah, sifatnya kenyal secara linear dan akan berubah menjadi likat kenyal pada suhu peralihan kaca (T_g). Seterusnya menjadi cecair likat apabila suhu ditingkatkan. Suhu peralihan kaca (T_g) adalah penting untuk mengetahui sifat mekaniknya. Apabila suhu lebih rendah daripada $0.75 T_g$ ($T < 0.75 T_g$), polimer ini adalah rapuh dan apabila suhu lebih tinggi daripada T_g ($T > T_g$), ia menjadi cecair likat dan kekuatan akan menurun dengan mendadak (*Walker et al, 1993*). Proses penekanan perlu dilakukan pada suhu lebih tinggi daripada T_g pengikat. Pengikat polimer yang lazim digunakan dalam pembuatan seramik ialah polivinil alkohol (PVA) dan polietilena glikol (PEG). Bahan pemplastik biasanya ditambah kepada polimer untuk mengubah T_g (*Walker et al, 1993*).

2.10.1 Pemplastik

Bahan pemplastik di tambah ke dalam pengikat untuk mengubah sifat likat kenyal agar dapat membentuk filem dan menyelaputi partikel. Ubah bentuk pengikat sangat bergantung kepada suhu. Sebagai contoh pada suhu 20°C PVA adalah kenyal dan rapuh kerana filem yang berasingan terikat lemah apabila ditekan bersama. Pergerakan molekul sangat terhad. Pada suhu 90°C tenaga dibekalkan untuk membolehkan molekul mengelincir dan tersusun

semula apabila ditekan seterusnya membentuk ikatan antara filem. Ini dipanggil keadaan getah (*Reed, 1989*).

Pembentukan seramik biasanya dilakukan pada suhu yang melebihi suhu peralihan kaca, Tg pengikat. Molekul yang kecil disebarluaskan di antara molekul polimer besar menyebabkan polimer dipadat kurang tumpat dan mengurangkan daya Van der Waals yang mengikat molekul bersama. Kehadiran molekul pemplastik yang kecil akan melembut dan meningkatkan keanjalan dan juga mengurang kekuatan. Pemplastik mengurangkan Tg polimer dengan berkesan.

Cecair dengan tekanan wap yang rendah pada suhu pembentukan biasanya dipilih sebagai pemplastik dan mungkin digunakan dalam campuran akues atau cecair bukan akues. Cecair yang lazim digunakan sebagai pemplastik disenaraikan dalam Jadual 2.5 di bawah.

Jadual 2.5: Bahan pemplastik (*Reed, 1989*)

Pemplastik	Takat lebur (°C)	Takat didih (°C)
Air	0	100
Etilena glikol	-13	197
Dwi etilena glikol	-8	245
Tri etilena glikol	-7	288
Tetra etilena glikol	-5	327
Polietilena glikol	-10	>330
Gliserol	18	290
Dwi butil phthalat	-	340
Dwi metil phthalat	1	284

Pemplastik secara relatif mempunyai takat didih yang tinggi seperti etilena glikol atau gliserol adalah penting apabila sistem terdedah kepada suhu yang berubah seperti penyemburan kering. Filem pengikat likat kenyal yang diplastikan mempunyai kekuatan tegangan rendah tetapi kekuatan hentaman yang tinggi. Kestabilan sifat filem pengikat bergantung kepada ketahanan pemplastik. Filem pengikat likat kenyal menunjukkan kenyal membidas apabila tekanan penghasilan ubahbentuk dialihkan. Walau bagaimanapun, apabila suhu pembentukan melebihi Tg pengikat mungkin menunjukkan sifat likat dengan tiada kenyal membidas (*Reed, 1989*).

2.10.2 Polietilena Glikol (PEG)

PEG digunakan sebagai bahan pemplastik, pelincir dan pengikat (*Reed, 1989*). Ia mempunyai rantai polimer yang panjang $(\text{CH}_2 \text{COH}_2)_n \text{OH}$. PEG bersifat larut dalam air dan paras ketoksikan yang rendah. Secara komersilnya, berat molekulnya di antara 200 hingga 8000. Pada berat molekul (M_w) yang rendah, PEG digunakan sebagai bahan pemplastik bersama sistem PVA dan berkeadaan cecair likat pada suhu bilik. Berat molekul yang tinggi, ia berkeadaan pepejal.

PEG digunakan sebagai pengikat untuk seramik termaju. Ia memberikan ketumpatan jasad anum yang tinggi berbanding dengan PVA. Ini adalah kerana granul bersama PEG lebih lengkap bercantum menjadikan matrik berketumpatan tinggi. Namun kekuatan jasad anum adalah lebih rendah berbanding dengan jasad anum menggunakan pengikat PVA. Kegunaan PEG sebagai pengikat bergantung kepada berat molekul dan Tg. Tg bagi PEG lebih rendah daripada -20°C . Dengan itu, pada suhu bilik ia berkeadaan lembut dan sesuai

untuk penekanan serbuk separa kering (*Walker et al, 1993*). Apabila PEG dicampurkan ke dalam sistem PVA, PEG akan bertindak sebagai bahan pemplastik.

2.10.3 Polivinil alkohol (PVA)

Struktur PVA yang dihidrolisis sepenuhnya yang mempunyai formula kimia $\text{COH}_2[\text{CH}_2\text{COH}_2]_n\text{CH}_2$. Sebelah kumpulan OH merupakan hidrofilik yang menggalakkan kelembapan dan larut dalam cecair pelarut. Ikatan hidrogen pada kumpulan sebelah OH kepada permukaan partikel menyebabkan lekatan dan tarikan dwipolar kumpulan sebelah OH menghasilkan ikatan antara molekul (*Reed, 1989*).

PVA merupakan pengikat organik yang dihidrolisis sepenuhnya dan mudah larut dalam air. T_g bagi PVA lebih tinggi daripada suhu bilik ($T_g > 60^\circ\text{C}$). PVA memerlukan pemplastik seperti PEG untuk mengoptimumkan pemadatan (*Walker, 1993*). Pada suhu bilik, PVA membekalkan kekuatan anum dan tidak menggalakan pencanggaan. Dengan itu jasad anum mudah dikendalikan (*Wu et al, 1997*). Namun ketumpatan anum adalah rendah dan banyak terdapat liang.

2.11 Proses Pemesinan

Proses pemesinan merupakan proses untuk mendapat bentuk yang dikehendaki selepas proses penuangan atau pembentukan. Amnya proses pemesinan melibatkan penggunaan mata alat yang bergerak secara relatif kepada bahan kerja (*Yamin Lubis, 1999*). Mata alat dipasang pada mesin dan disesuaikan dengan cara pemesinan dan bentuk akhir