

**KESAN PENAMBAHAN MgO, Al₂O₃ DAN BaO
KE ATAS HIDROKSIAPATIT**

Oleh

NOOR HASIMAH BINTI MARSAD

**Tesis yang diserahkan untuk
memenuhi keperluan bagi Ijazah
Sarjana Sains**

Februari 2005

PENGHARGAAN

Dengan Nama Allah Yang Maha Pemurah Lagi Maha Mengasihani.

Alhamdulillah, bersyukur saya ke hadrat Allah S.W.T kerana dengan izinnya, projek penyelidikan sarjana ini dapat saya lengkapkan dan memenuhi matlamatnya.

Penyelidikan ini tidak akan berjaya tanpa usaha dan sokongan pelbagai pihak yang terlibat. Justeru itu, di kesempatan ini saya ingin merakamkan penghargaan istimewa buat kedua ibu bapa saya, Marsad Ramlan dan Muhibah Mat Ali yang sentiasa mendoakan kesejahteraan dan kejayaan saya selama ini.

Ucapan terima kasih yang tidak terhingga kepada Profesor Radzali Othman selaku penyelia projek, yang telah memberi peluang kepada saya untuk melakukan penyelidikan 'Bioseramik' di bawah seliaan dan perhatian beliau. Penghargaan ini juga ditujukan untuk semua pensyarah yang terlibat khususnya di Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral.

Tidak lupa juga untuk seluruh warga juruteknik Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral yang telah banyak membantu dari segi teknikal dan penyediaan peralatan makmal. Bantuan kalian akan tetap dikenang.

Buat rakan-rakan seperjuangan terutamanya Sri Asliza yang telah bersama saya sejak di bangku sekolah menengah hingga ke saat ini, terima kasih kerana banyak memberi sokongan dan berkongsi suka duka sepanjang pengajian ini.

Teristimewa buat suami (Wan Mohammed Nazrul) dan cahayamata (Wan Sofea Anis), terima kasih kerana sentiasa memahami, mengambil berat dan memberi dorongan sepanjang saya menyiapkan projek penyelidikan ini.

Akhir bicara, semoga hasil penyelidikan ini dapat memberi manfaat kepada seluruh penduduk di muka bumi. Insya Allah...

KANDUNGAN

KANDUNGAN	MUKA SURAT
PENGHARGAAN	ii
KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	v
SENARAI RAJAH	vii
TATATANDA	xiv
ABSTRAK	xv
ABSTRACT	xvii
BAB 1: PENGENALAN	
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Objektif penyelidikan	2
1.3 Pendekatan penyelidikan	3
BAB 2: KAJIAN PERSURATAN	
2.1 Pendahuluan	7
2.2 Hidroksiapatit	8
2.3 Kaedah penghasilan hidroksiapatit sintetik	11
2.4 Kestabilan terma hidroksiapatit	14
2.5 Sifat mekanikal hidroksiapatit	18
2.6 Kesan bahan tambah ke atas hidroksiapatit	22
2.6.1 Magnesium oksida	23
2.6.2 Aluminium oksida	25
2.6.3 Barium oksida	27
2.7 Pencirian bahan mentah	27
2.7.1 Analisis pendarfluor sinar-X (XRF)	28
2.7.2 Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	29
2.7.3 Analisis purata saiz partikel	30
2.8 Ujian-ujian ke atas spesimen bar yang telah disinter	31

2.8.1 Ujian pengecutan	31
2.8.2 Ujian ketumpatan pukal dan keliangan ketara	32
2.8.3 Ujian tiga titik modulus pecah (MOR)	33
2.8.4 Analisis mikrostruktur permukaan patah dan bergilap	34

BAB 3: BAHAN DAN KAEDAH UJI

3.1 Bahan	35
3.1.1 Serbuk hidroksiapatit	35
3.1.2 Serbuk magnesium oksida (jenis ringan)	36
3.1.3 Serbuk aluminium oksida	37
3.1.4 Serbuk barium karbonat	37
3.1.5 Polietilena glikol	38
3.1.6 Larutan calgon 2%	38
3.2 Pengkelasan spesimen	38
3.3 Kaedah penyediaan spesimen	40
3.4 Ujikaji sebelum dan sesudah sinter	42
3.4.1 Analisis pendafluor sinar-X (XRF)	43
3.4.2 Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	43
3.4.3 Analisis purata saiz partikel	44
3.4.4 Ujian pengecutan	44
3.4.5 Ujian ketumpatan pukal dan keliangan ketara	45
3.4.6 Ujian tiga titik modulus pecah (MOR)	45
3.4.7 Analisis mikrostruktur permukaan patah dan bergilap	46

BAB 4: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

4.1 Analisis bahan mentah	47
4.1.1 Analisis pendarfluor sinar-X (XRF)	47
4.1.2 Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	51
4.1.3 Analisis purata saiz partikel	54
4.2 Analisis ke atas spesimen yang telah disinter	55
4.2.1 Analisis pengecutan	57
4.2.2 Analisis ketumpatan pukal dan keliangan ketara	63
4.2.3 Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	72

4.2.4 Analisis kekuatan patah (MOR)	89
4.2.5 Analisis mikrostruktur	97
4.2.5.1 Analisis mikrostruktur permukaan patah	97
4.2.5.2 Analisis mikrostruktur permukaan bergilap	109
BAB 5: KESIMPULAN DAN CADANGAN	
5.1 Kesimpulan	118
5.2 Cadangan	120
RUJUKAN	121
LAMPIRAN	
Lampiran A Data analisis pengecutan	
Lampiran B Data analisis ketumpatan dan keliangan	
Lampiran C Data analisis kekuatan patah (MOR)	
KERTAS KERJA TERBITAN	

SENARAI JADUAL

	Muka surat
Jadual 2.1: Pelbagai fasa mineral dalam kumpulan kalsium fosfat [<i>Bloor et al, 1994</i>].	7
Jadual 2.2: Kaedah penghasilan hidroksiapatit sintetik [<i>Yoshimura dan Suda, 1994</i>].	13
Jadual 2.3: Perbandingan sifat mekanikal bagi alumina dan HA [<i>Ravaglioli dan Krajewski, 1992</i>].	26
Jadual 3.1: Peratus kandungan bendasing yang terkandung dalam serbuk hidroksiapatit.	35
Jadual 3.2: Peratus kandungan bendasing yang terkandung dalam serbuk magnesium oksida.	36
Jadual 3.3: Peratus kandungan bendasing yang terkandung dalam serbuk aluminium oksida.	37
Jadual 3.4: Peratus kandungan bendasing yang terkandung dalam serbuk barium karbonat.	37
Jadual 3.5: Pengkelasan spesimen yang digunakan dalam kajian ini.	39
Jadual 4.1: Keputusan analisis pendarfluor sinar-X (XRF) bagi serbuk hidroksiapatit.	48
Jadual 4.2: Keputusan analisis pendarfluor sinar-X (XRF) bagi serbuk magnesium oksida (jenis ringan).	48

Jadual 4.3:	Keputusan analisis pendarfluor sinar-X bagi serbuk aluminium oksida.	49
Jadual 4.4:	Keputusan analisis pendarfluor sinar-X (XRF) bagi serbuk barium karbonat.	49
Jadual 4.5:	Nilai purata taburan saiz partikel bahan mentah.	54
Jadual 4.6:	Nilai purata taburan saiz partikel bahan mentah selepas proses pengisaran.	55
Jadual 4.7:	Purata saiz butir bagi spesimen HA (100%HA), H1M (99%HA + 1%MgO) dan H2M (98%HA + 2%MgO) pada suhu sinter berbeza.	113
Jadual 4.8:	Purata saiz butir bagi spesimen HA (100%HA) dan H1A (99%HA + 1%Al ₂ O ₃) pada suhu sinter berbeza.	114
Jadual 4.9:	Purata saiz butir bagi spesimen HA (100%HA), H1B (99%HA + 1%BaO) dan H5B (95%HA + 5%BaO) pada suhu sinter berbeza.	117

SENARAI RAJAH

	Muka surat
Rajah 1.1: Analisis yang dilakukan ke atas bahan mentah.	4
Rajah 1.2: Proses penyediaan spesimen berbentuk bar.	5
Rajah 1.3: Ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter.	6
Rajah 2.1: Perbandingan corak pembelauan sinar-X (XRD) di antara a) HA yang disinter b) tulang manusia [<i>Ison et al, 1994</i>].	9
Rajah 2.2: Struktur hablur bagi hidroksiapatit [<i>Bever, 1986</i>].	10
Rajah 2.3: Gambarajah fasa kalsium fosfat dengan tekanan air 500 mm Hg (~66 kPa). Kawasan yang berwarna hitam adalah peratus berat CaO dan suhu yang lazim untuk menghasilkan HA [<i>Bloor et al, 1994</i>].	15
Rajah 2.4: Mikrograf optikal seramik HA yang disinter pada suhu 1100°C, 1200°C, 1300°C dan 1400°C [<i>Thangamani et al, 2002</i>].	20
Rajah 4.1: Difraktogram serbuk HA berbanding corak piawai ICDD HA (09-432).	51
Rajah 4.2: Difraktogram serbuk MgO (jenis ringan) berbanding corak piawai ICDD MgO (04-0829).	52
Rajah 4.3: Difraktogram serbuk Al ₂ O ₃ berbanding corak piawai ICDD Al ₂ O ₃ (10-0173).	52
Rajah 4.4: Difraktogram serbuk BaCO ₃ berbanding corak piawai ICDD BaCO ₃ (05-0378).	53
Rajah 4.5: Graf peratus pengecutan HA melawan suhu sinter pada dimensi panjang, lebar dan tebal.	57

Rajah 4.6:	Graf peratus pengecutan HA (100%HA), H1M (99%HA + 1%MgO) dan H2M (98%HA + 2%MgO) melawan suhu sinter pada dimensi panjang.	59
Rajah 4.7:	Graf peratus pengecutan HA (100%HA), H1A (99%HA + 1%Al ₂ O ₃) dan H5A (95%HA + 5%Al ₂ O ₃) melawan suhu sinter pada dimensi panjang.	60
Rajah 4.8:	Graf peratus pengecutan HA (100%HA), H1B (99%HA + 1%BaO) dan H5B (95%HA + 5%BaO) melawan suhu sinter pada dimensi panjang.	62
Rajah 4.9:	Graf peratus keliangan ketara dan ketumpatan pukal bagi HA melawan suhu sinter.	63
Rajah 4.10:	Graf ketumpatan pukal bagi spesimen HA (100%HA), H1M (99%HA + 1%MgO) dan H2M (98%HA + 2%MgO) pada suhu sinter yang berbeza.	66
Rajah 4.11:	Graf ketumpatan pukal bagi spesimen HA (100%HA), H1A (99%HA + 1%Al ₂ O ₃) dan H5A (95%HA + 5%Al ₂ O ₃) pada suhu sinter yang berbeza.	67
Rajah 4.12:	Graf ketumpatan pukal bagi spesimen HA (100%HA), H1B (99%HA + 1%BaO) dan H5B (95%HA + 5%BaO) pada suhu sinter yang berbeza.	68
Rajah 4.13:	Graf keliangan ketara bagi spesimen HA (100%HA), H1M (99%HA + 1%MgO) dan H2M (98%HA + 2%MgO) pada suhu sinter yang berbeza.	69
Rajah 4.14:	Graf keliangan ketara bagi spesimen HA (100%HA), H1A (99%HA + 1%Al ₂ O ₃) dan H5A (95%HA + 5%Al ₂ O ₃) pada suhu sinter yang berbeza.	70

- Rajah 4.15: Graf keliangan ketara bagi spesimen HA (100%HA), H1B (99%HA + 1%BaO) dan H5B (95%HA + 5%BaO) pada suhu sinter yang berbeza. 71
- Rajah 4.16: Difraktogram spesimen a) HA yang disinter pada suhu 1100°C, b) HA yang disinter pada suhu 1150°C dan c) HA yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD hidroksiapatit (09-432) dan trikalsium fosfat (09-169). 72
- Rajah 4.16(b): Difraktogram spesimen d) HA yang disinter pada suhu 1250°C dan e) HA yang disinter pada suhu 1300°C berbanding corak piawai ICDD hidroksiapatit (09-432) dan trikalsium fosfat (09-169). 73
- Rajah 4.17: Difraktogram spesimen a) H1M yang disinter pada suhu 1100°C, b) H1M yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H1M yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan MgO (04-0829). 75
- Rajah 4.17(b): Difraktogram spesimen d) H1M yang disinter pada suhu 1250°C, e) H1M yang disinter pada suhu 1300°C dan f) H1M yang disinter pada suhu 1350°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan MgO (04-0829). 76
- Rajah 4.18: Difraktogram spesimen a) H2M yang disinter pada suhu 1100°C, b) H2M yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H2M yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan MgO (04-0829). 77
- Rajah 4.18(b): Difraktogram spesimen d) H2M yang disinter pada suhu 1250°C, e) H2M yang disinter pada suhu 1300°C dan f) H2M yang disinter pada suhu 1350°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan MgO (04-0829). 78

- Rajah 4.19: Difraktogram spesimen a) H1A yang disinter pada suhu 1100°C, b) H1A yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H1A yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan Al₂O₃ (10-0173). 80
- Rajah 4.19(b): Difraktogram spesimen d) H1A yang disinter pada suhu 1250°C, e) H1A yang disinter pada suhu 1300°C dan f) H1A yang disinter pada suhu 1350°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan Al₂O₃ (10-0173). 81
- Rajah 4.20: Difraktogram spesimen a) H5A yang disinter pada suhu 1100°C, b) H5A yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H5A yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan Al₂O₃ (10-0173). 82
- Rajah 4.20(b): Difraktogram spesimen d) H5A yang disinter pada suhu 1250°C dan e) H5A yang disinter pada suhu 1300°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan Al₂O₃ (10-0173). 83
- Rajah 4.21: Difraktogram spesimen a) H1B yang disinter pada suhu 1100°C, b) H1B yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H1B yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan BaO (22-1056). 85
- Rajah 4.21(b): Difraktogram spesimen d) H1B yang disinter pada suhu 1250°C dan e) H1B yang disinter pada suhu 1300°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan BaO (22-1056). 86
- Rajah 4.22: Difraktogram spesimen a) H5B yang disinter pada suhu 1100°C, b) H5B yang disinter pada suhu 1150°C dan c) H5B yang disinter pada suhu 1200°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan BaO (22-1056). 87

Rajah 4.22(b):	Difraktogram spesimen d) H5B yang disinter pada suhu 1250°C dan e) H5B yang disinter pada suhu 1300°C berbanding corak piawai ICDD HA (09-432) dan BaO (22-1056).	88
Rajah 4.23:	Graf kekuatan patah bagi hidroksiapatit (HA) melawan suhu sinter.	89
Rajah 4.24:	Graf perbandingan di antara kekuatan patah dengan ketumpatan pukal bagi HA melawan suhu sinter.	90
Rajah 4.25:	Graf perbandingan di antara kekuatan patah dengan keliangan ketara bagi HA melawan suhu sinter.	91
Rajah 4.26:	Graf kekuatan patah bagi spesimen HA (100%HA), H1M (99%HA + 1% MgO) dan H2M (98%HA + 2% MgO) melawan suhu sinter.	93
Rajah 4.27:	Graf kekuatan patah bagi sampel HA (100%HA), H1A (99%HA + 1% Al ₂ O ₃) dan H5A (95%HA + 5% Al ₂ O ₃) berbanding suhu sinter.	91
Rajah 4.28:	Graf kekuatan patah bagi spesimen HA (100%HA), H1B (99%HA + 1% BaO) dan H5B (95%HA + 5% BaO) berbanding suhu sinter.	96
Rajah 4.29:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen 100% HA yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C dan e)1300°C.	98
Rajah 4.30:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H1M (99% HA + 1% MgO) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C, e)1300°C dan f)1350°C.	101

Rajah 4.31:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H2M (98% HA + 2% MgO) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C, e)1300°C dan f)1350°C.	102
Rajah 4.32:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H1A (99% HA + 1% Al ₂ O ₃) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C, e)1300°C dan f)1350°C.	104
Rajah 4.33:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H5A (95% HA + 5% Al ₂ O ₃) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C dan e)1300°C.	105
Rajah 4.34:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H1B (99% HA + 1% BaO) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C dan e)1300°C.	107
Rajah 4.35:	Mikrograf SEM permukaan patah bagi spesimen H5B (95% HA + 5% BaO) yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C, d)1250°C dan e)1300°C.	108
Rajah 4.36:	Mikrograf SEM permukaan bergilap bagi spesimen a) HT3 (100%HA yang disinter pada suhu 1200°C), b) HT4 (100%HA yang disinter pada suhu 1250°C) dan c) HT5 (100%HA yang disinter pada suhu 1300°C).	109
Rajah 4.37:	Mikrograf SEM permukaan bergilap bagi spesimen HA (100%HA), H1M (99%HA + 1%MgO) dan H2M (98%HA + 2%MgO) pada suhu sinter berbeza.	112
Rajah 4.38:	Mikrograf SEM permukaan bergilap bagi spesimen HA (100%HA), H1A (99%HA + 1%Al ₂ O ₃) dan H5A (95%HA + 5%Al ₂ O ₃) pada suhu sinter berbeza.	115

Rajah 4.39: Analisis mikrostruktur permukaan bergilap bagi spesimen HA (100%HA), H1B (99%HA + 1%BaO) dan H5B (95%HA + 5%BaO) pada suhu sinter berbeza. 116

ABSTRAK

Dalam penyelidikan ini, tiga jenis bahan tambah iaitu magnesium oksida (MgO), aluminium oksida (Al_2O_3), dan barium oksida (BaO) telah dikaji kesannya ke atas sifat fizikal, mekanikal dan mikrostruktur hidroksiapatit (HA). Serbuk HA dicampur dengan 1% dan 2% MgO (H1M dan H2M), 1% dan 5% Al_2O_3 (H1A dan H5A) dan juga 1% dan 5% BaO (H1B dan H5B). Serbuk campuran kemudiannya dipadatkan dengan penekanan satu arah untuk menghasilkan spesimen berbentuk bar. Seterusnya, spesimen disinter pada suhu yang berlainan (1100-1350°C) dengan tempoh rendam selama 3 jam. Spesimen yang telah disinter dilakukan ujian ke atas sifat fizikal (pengecutan, keliangan dan ketumpatan pukal), sifat mekanikal (kekuatan patah), analisis fasa (XRD) dan mikrostruktur (SEM). Daripada keputusan yang diperolehi, penambahan MgO ke atas HA mengakibatkan pengecilan saiz butirnya. Ini mempengaruhi keputusan mikrostrukturnya di mana H1M dan H2M mempamerkan nilai purata saiz butir yang lebih kecil berbanding HA tulen. Keputusan ini juga menjelaskan mengenai nilai kekuatan patah H1M dan H2M yang lebih tinggi berbanding HA tulen. Kekuatan patah optimum bagi HA adalah 68.78MPa manakala nilai kekuatan patah optimum bagi H1M dan H2M masing-masing adalah 79.85MPa dan 89.69MPa. H1A tidak mempamerkan perbezaan yang ketara ke atas sifat fizikal HA. Walau bagaimanapun, terdapat kesan yang ketara ke atas sifat mekanikal dan mikrostrukturnya. Didapati H1A yang disinter pada suhu 1300°C mempunyai struktur yang lebih homogen berbanding HA. Ini menjelaskan mengenai nilai kekuatan patah yang lebih tinggi berbanding nilai kekuatan patah HA tulen. Nilai kekuatan patah optimum bagi H1A adalah 85.99MPa. Struktur H5A mempunyai keliangan yang tinggi akibat penambahan sebanyak 5% Al_2O_3 ke atas HA. Ini menyebabkan nilai kekuatan patah H5A lebih rendah berbanding HA tulen.

Nilai kekuatan patah optimum bagi H5A adalah 19.12MPa. Bagi H1B dan H5B pula, tidak terdapat perbezaan yang ketara pada sifat fizikal, mekanikal dan mikrostrukturnya. Walau bagaimanapun analisis fasa (XRD) selepas pensinteran menunjukkan wujud fasa Ba-HA dalam spesimen H5B pada suhu 1100-1300°C. Ini menunjukkan berlaku penukargantian kation di antara Ca^{2+} dalam HA dengan Ba^{2+} . Ba-HA mempamerkan kehabluran yang lebih baik. Secara keseluruhannya, penambahan MgO, Al_2O_3 dan BaO kepada HA masing-masing mempamerkan kesan yang berbeza kepada sifat fizikal, mekanikal dan mikrostruktur HA

EFFECT OF MgO, Al₂O₃ AND BaO ADDITION ON HYDROXYAPATITE

ABSTRACT

The influence of three additives viz magnesium oxide (MgO), aluminium oxide (Al₂O₃) and barium oxide (BaO) on the physical, mechanical and microstructure of hydroxyapatite (HA) was studied. HA powder was mixed with 1% and 2% MgO (H1M and H2M), 1% and 5% Al₂O₃ (H1A and H5A) and 1% and 5% BaO (H1B and H5B). The powder was uniaxially compacted to form bar-shaped specimens. The specimens were then sintered at various temperatures (1100-1350°C) for 3 hours soaking. After sintering, the specimens were analysed for physical properties (shrinkage, porosity and bulk density), mechanical properties (fracture strength), phase analysis (XRD) and microstructure (SEM). The results showed that MgO slows down the sintering process of HA. This result has an effect on the microstructure of HA. Both average grain size of H1M and H2M were smaller than HA. H1M and H2M showed better mechanical properties than HA. The optimum fracture strength of HA was 68.78MPa whereas the optimum fracture strength of H1M and H2M were 79.85MPa and 89.69MPa, respectively. H1A did not show any differences on the physical properties of HA. However, there was an effect on the microstructure and mechanical properties of HA. At 1300°C, the grain structure of H1A was more homogeneous than that of HA. Therefore the mechanical properties of H1A were better than HA. The fracture strength of H1A sintered at 1300°C was 85.99MPa. The structure of H5A was more porous because of the existence of 5% Al₂O₃ in HA structure. Therefore the fracture strength of H5A is lower than HA. The optimum fracture strength of H5A is 19.12MPa. H1B and H5B did not show any differences on the physical, mechanical and microstructure

properties of HA. Nevertheless, XRD analysis indicates the presence of Ba-HA phase in the specimens after sintering at 1100-1300°C. This result showed that the cation sites of HA (Ca^{2+}) can be replaced by Ba^{2+} . The Ba-HA tends to exhibit a better crystallinity. In conclusion, HA with different additives (MgO, Al_2O_3 and BaO) clearly show different effects on the physical, mechanical and microstructure properties of HA.

TATATANDA

HA	-	Hidroksiapatit
H1M	-	99% HA + 1% MgO
H2M	-	98% HA + 1% MgO
H1A	-	99% HA + 1% Al ₂ O ₃
H5A	-	95% HA + 5% Al ₂ O ₃
H1B	-	99% HA + 1% BaO
H5B	-	95% HA + 5% BaO
PEG	-	Polietilena glikol
SEM	-	Scanning electron microscope
TCP	-	Trikalsium fosfat
XRD	-	X-ray diffraction
XRF	-	X-ray fluorescence

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Pendahuluan

Teknologi perubatan dalam pembedahan ortopedik semakin berkembang. Kini, permintaan terhadap tulang sintetik sebagai tulang gantian menggantikan tulang manusia ‘autograf’ dan tulang haiwan ‘allograf’ semakin meningkat. Fenomena ini adalah akibat daripada bekalan bahan autograf yang terhad di samping perasaan was-was pesakit dalam menerima tulang manusia lain yang tidak dikenali untuk diimplan dalam tubuh. Penggunaan bahan allograf pula dikhuatiri mempunyai risiko terhadap kesihatan. Oleh itu, penghasilan tulang sintetik menjadi satu alternatif untuk penggantian tulang.

Terdapat pelbagai jenis bahan bioperubatan yang digunakan untuk menghasilkan tulang sintetik. Di antara bahan yang sering digunakan untuk mengganti bahagian tulang yang patah adalah kuprum dan gangsa [*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*]. Walau bagaimanapun, sifat logam yang mengalami kakisan menyebabkan logam kurang sesuai dijadikan bahan implan untuk tempoh yang lama. Untuk itu bahan seramik telah dimajukan dan dibangunkan untuk memenuhi kehendak dan kualiti kehidupan manusia. Bahan seramik merupakan bahan yang sesuai sebagai implan menggantikan logam kerana sifatnya yang lengai, tidak beracun dan tidak mengalami kakisan apabila dimasukkan ke dalam tubuh manusia [*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*]. Bahan seramik yang digunakan dalam bidang perubatan ini dikenali sebagai bahan bioseramik. Contoh bahan bioseramik ialah seramik kaca bioaktif, alumina, trikalsium fosfat (TCP) dan hidroksiapatit (HA). Di antara bahan bioseramik tersebut, hidroksiapatit digunakan

dengan meluas sebagai tulang gantian disebabkan sifatnya yang mampu untuk membuat ikatan dengan tulang dan boleh diterima oleh sel-sel dalam badan [Flautre et al, 1999; Hing et al, 1999; Fanovich dan Porto Lopez, 1998].

Walau bagaimanapun, seramik HA mempunyai sifat mekanikal yang kurang baik iaitu rapuh. Justeru itu seramik HA tidak boleh digunakan bagi implan yang menanggung beban tinggi seperti tulang palsu atau gigi. Aplikasi perubatannya adalah terhad kepada implan yang menanggung beban yang kecil [Goller dan Oktar, 2002]. Oleh itu kajian ini telah dilakukan untuk meningkatkan sifat mekanikal HA agar aplikasinya dapat diperluaskan lagi pada masa hadapan. Di antaranya ialah dengan mengawal sifat mikrostruktur HA dan juga penggunaan bahan-bahan tambah ke atas HA. Selain daripada itu, pensinteran HA melebihi suhu 1300°C akan menjadikan HA tidak stabil dan terurai menghasilkan fasa trikalsium fosfat (TCP) dan tetrakalsium fosfat (TeCP) [Gu et al, 2002]. Fasa ini tidak stabil dan mudah bertindak balas dengan air. Ini akan menyebabkan sifat mekanikalnya menjadi lemah. Justeru itu, penguraian hidroksiapatit kepada fasa TCP dan TeCP haruslah dielakkan agar sifat mekanikalnya tidak menjadi lemah.

1.2 Objektif penyelidikan

Objektif utama kajian ini adalah untuk mengkaji kesan penambahan bahan-bahan tambah yang berbeza ke atas sifat mekanikal, fizikal dan mikrostruktur hidroksiapatit. Kajian ini juga adalah lanjutan daripada kajian terdahulu (Marlinda, 2000; Hassan, 2003; Hasrawati, 2003) dalam gagasan projek mega bioseramik pimpinan Profesor Radzali Othman. Penggunaan dan perbandingan bahan tambah untuk kajian ini diperluaskan lagi dengan menggunakan 3 jenis bahan tambah iaitu magnesium oksida,

aluminium oksida dan barium oksida. Selain daripada itu, kesan suhu sinter yang berbeza terhadap sifat mekanikal, fizikal serta mikrostruktur hidroksiapatit yang ditambah dengan oksida-oksida tersebut juga dikaji.

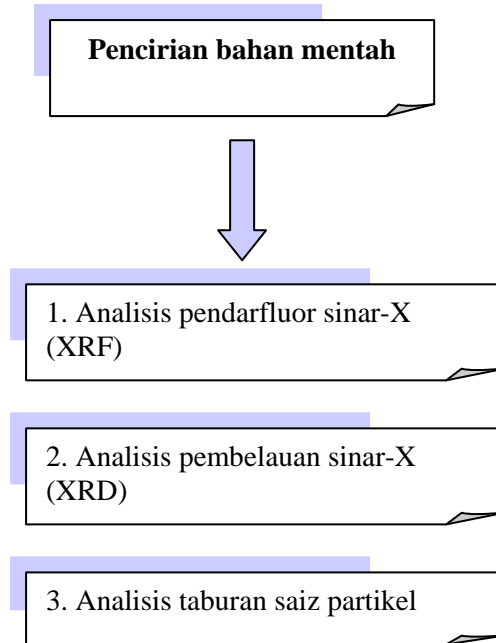
Secara ringkasnya, objektif penyelidikan ini ialah untuk mengetahui kesan penambahan magnesium oksida, aluminium oksida dan barium oksida serta suhu sinter terhadap sifat mekanikal, fizikal dan mikrostruktur hidroksiapatit.

1.3 Pendekatan penyelidikan

Penyelidikan ini terdiri daripada 3 bahagian iaitu pencirian bahan mentah, penyediaan spesimen berbentuk bar dan ujian-ujian ke atas spesimen yang telah disinter.

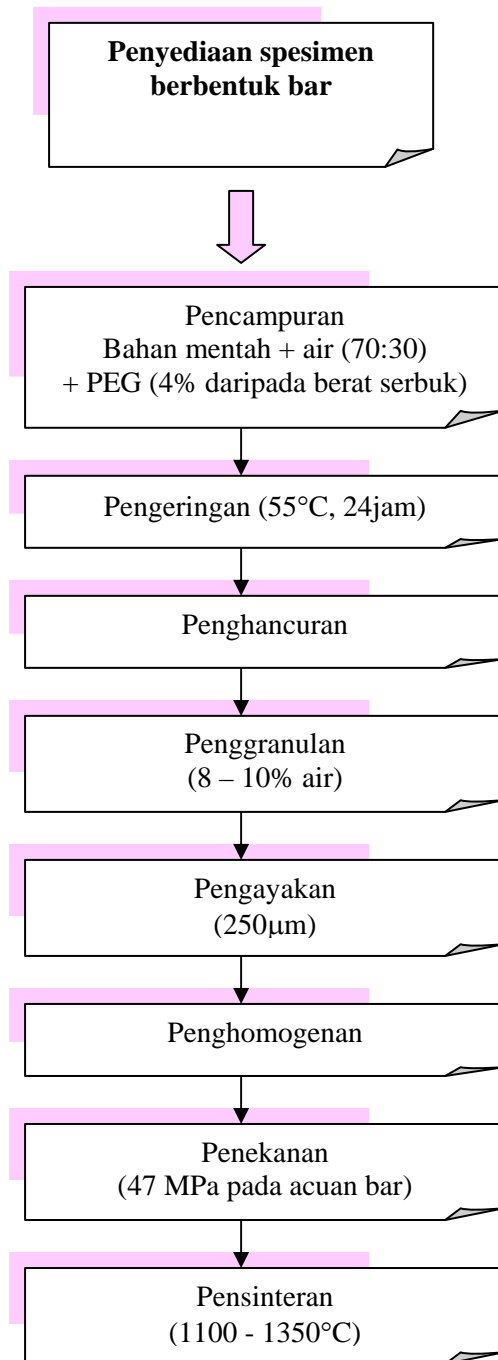
Pada peringkat permulaan kajian ini, beberapa analisis ke atas bahan mentah dilakukan. Analisis pendarfluor sinar-X (XRF) dilakukan ke atas serbuk hidroksiapatit, magnesium oksida, aluminium oksida dan barium karbonat untuk mengetahui ketulenan bahan-bahan tersebut. Seterusnya analisis pembelauan sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui fasa yang hadir di dalam bahan-bahan mentah. Analisis taburan saiz partikel juga dilakukan untuk mengetahui saiz partikel bahan mentah. Ia bertujuan untuk memastikan pencampuran yang seragam agar tiada perbezaan saiz yang ketara di antara bahan-bahan yang digunakan.

Rajah 1.1 menunjukkan analisis yang dilakukan ke atas bahan mentah yang digunakan dalam kajian ini.



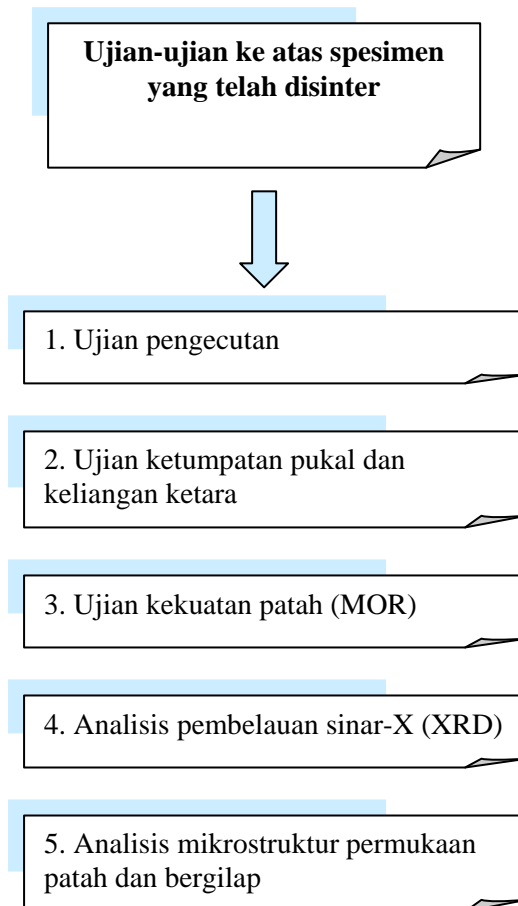
Rajah 1.1: Analisis yang dilakukan ke atas bahan mentah

Peringkat seterusnya ialah proses penyediaan spesimen berbentuk bar. Tatacara proses penyediaan spesimen bar tersebut ditunjukkan oleh carta alir dalam Rajah 1.2.



Rajah 1.2: Proses penyediaan spesimen berbentuk bar.

Peringkat seterusnya ialah ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter. Ini ditunjukkan oleh Rajah 1.3.



Rajah 1.3: Ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter.

BAB 2

KAJIAN PERSURATAN

2.1 Pendahuluan

Kalsium fosfat adalah bahan seramik dengan pelbagai nisbah yang berbeza di antara kalsium kepada fosforus. Terdapat pelbagai jenis fasa mineral dalam kumpulan kalsium fosfat seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 2.1.

Jadual 2.1: Pelbagai fasa mineral dalam kumpulan kalsium fosfat [Bloor et al, 1994].

Formula	Nama	Nisbah Ca-P	Singkatan
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$	Tetrakalsium fosfat	2.0	TeCP
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroksiapatit	1.67	HA
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Trikalsium fosfat	1.5	TCP
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6.5\text{H}_2\text{O}$	Oktakalsium fosfat	1.33	OCP
$\text{CaHPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	Dikalsium fosfat dihidrat	1.0	DCPD
CaHPO_4	Dikalsium fosfat	1.0	DCP
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Kalsium pirofosfat	1.0	CPP
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7.2\text{H}_2\text{O}$	Kalsium pirofosfat dihidrat	1.0	CPPD
$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	Heptakalsium fosfat	0.7	HCP
$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Tetrakalsium dihidrogen fosfat	0.67	TDCP
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2.2\text{H}_2\text{O}$	Monokalsium fosfat monohidrat	0.5	MCPM
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Kalsium metafosfat	0.5	CMP

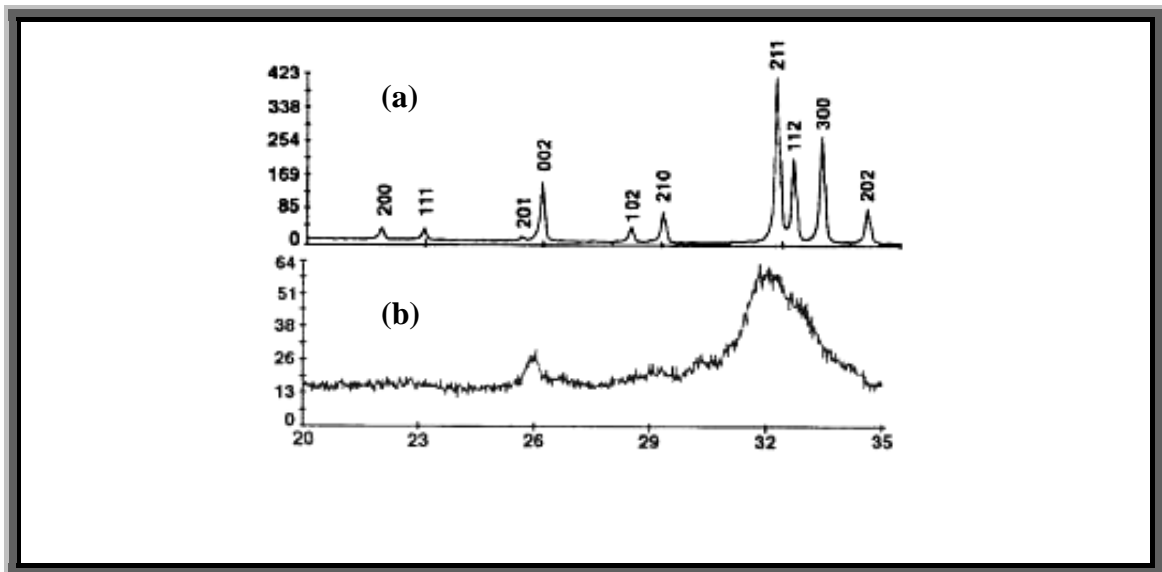
Kalsium fosfat biasanya ditemui dalam kebanyakan batu igneus, sedimentari dan metamorfik manakala kalsium fosfat biologi pula dijumpai dalam tisu tulang dan gigi mamalia [Bloor et al, 1994; Yoshimura dan Suda, 1994]. Terdapat pelbagai fungsi dan kegunaan kalsium fosfat.

Sebagai contoh, kalsium fosfat merupakan sumber utama dalam pembuatan baja pertanian. Selain daripada itu, kalsium fosfat juga digunakan dalam bidang industri sebagai penyerap dan pemangkin. Dalam bidang perubatan pula, kalsium fosfat digunakan sebagai implan tisu manusia.

Di antara kalsium fosfat seramik tersebut, apatit merupakan bahan yang sering dikaji. Secara umum, formula kimia bagi apatit ialah $M_{10}(XO_4)_6Z_2$. Di sini M adalah kation logam dwivalensi seperti Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} atau Cd^{2+} , XO_4 adalah anion seperti AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} , PO_4^{3-} atau MnO_4^{3-} , dan Z adalah F^- , OH^- , Br^- atau C_2^- [William, 1992; Yoshimura dan Suda, 1994].

2.2 Hidroksiapatit

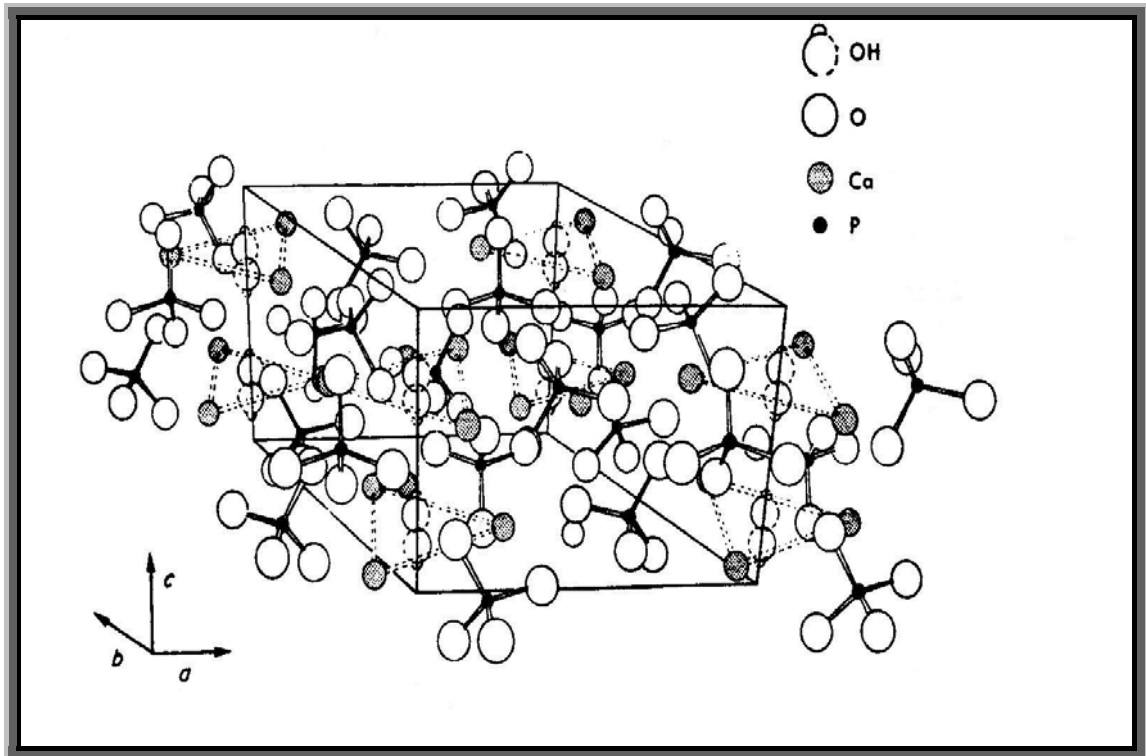
Hidroksiapatit (HA) merupakan bahan yang sering digunakan sebagai implan tisu manusia. Ini kerana komposisi kimia dan struktur hablurnya hampir sama dengan sistem tulang sebenar. Ini dibuktikan oleh De Jong, di mana pada tahun 1926 beliau telah mendapati persamaan corak pembelauan sinar-X (XRD) di antara mineral *in vivo* dengan mineral HA [Bever, 1986]. HA juga merupakan bahan bukan organik utama yang terkandung dalam tulang manusia iaitu sebanyak 69% daripada berat tulang [Ramachandra et al, 1997]. Oleh itu, HA amat sesuai digunakan untuk penggantian dan pembaikan tisu tulang manusia yang rosak. Perbandingan corak pembelauan sinar-X (XRD) di antara HA dengan tulang boleh dilihat dalam Rajah 2.1.



Rajah 2.1: Perbandingan corak pembelauan sinar-X (XRD) di antara a) HA yang disinter b) tulang manusia [Ison *et al*, 1994].

Formula kimia bagi HA ialah $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Peratus berat idealnya pula ialah 39.9% Ca, 18.5% P dan 3.38% OH. Nisbah Ca/P ialah 1.67 yang mana hampir sama dengan sifat tulang sebenar. HA mempunyai sifat yang menarik iaitu tidak beracun, mampu membuat ikatan dengan tulang, mempunyai keserasian dengan persekitaran biologi dan menggalakkan pertumbuhan tulang baru ke dalam strukturnya yang berliang [Bever, 1986; William, 1992; Ramachandra *et al*, 1997; Gu *et al*, 2002].

HA mempunyai struktur hablur heksagonal dengan kumpulan ruang $P6_3/m$ dan mempunyai dimensi sel unit $a = 9.432\text{\AA}$ dan $c = 6.881\text{\AA}$ [Bever, 1986; William, 1992]. Struktur hablur bagi HA ditunjukkan dalam Rajah 2.2.



Rajah 2.2: Struktur hablur bagi hidroksiapatit [Bever, 1986].

Rajah 2.2 di atas menunjukkan struktur hablur bagi HA. Daripada gambarajah tersebut didapati ion hidroksil terletak dalam unjuran pada pepenjuru dasar rombus satu sel unit. Ia membentuk turus hidroksil dengan berjarak separuh daripada ketinggian sel unit. Hidroksil ini mempunyai enam ion kalsium yang bergabung dengannya. Ia membentuk segitiga sisi sama dan bersudut tepat dengan turus hidroksil. Segitiga kalsium yang sempurna berputar pada 60°C . Empat kalsium terletak di antara dua turus yang terpisah yang selari dengan turus hidroksil. Atom oksigen hidroksil berubah sebanyak 0.3\AA daripada satah segitiga kalsium. Ion hidroksil adalah tersusun rapi di mana ikatan oksigen-hidrogen berada sepanjang ruang paksi tetapi tidak melintasi satah segitiga kalsium [Bever, 1986].

2.3 Kaedah penghasilan hidroksiapatit sintetik

Terdapat pelbagai kaedah untuk menghasilkan serbuk hidroksiapatit sintetik. Di antara kaedah yang sering digunakan ialah;

- a) Kaedah tindakbalas keadaan pepejal
- b) Kaedah kimia basah
- c) Kaedah hidroterma

Kaedah tindakbalas keadaan pepejal selalunya digunakan untuk pemprosesan serbuk seramik dan untuk mengkaji kestabilan fasa. Serbuk yang dihasilkan melalui kaedah ini walau bagaimanapun, selalunya menghasilkan bentuk yang tidak sama dan saiz butir yang besar, dan kebiasaannya mempamerkan keheterogenan dalam komposisinya disebabkan tindakbalas yang tidak lengkap akibat daripada pekali penyebaran ion yang kecil di antara pepejal [Yoshimura dan Suda, 1994; Ramachandra et al, 1997].

Kaedah kimia basah adalah mudah untuk dikendalikan. Secara khususnya memandangkan tindakbalas dalam sebarang benda hidup berlaku dalam larutan akueus pada suhu rendah, banyak ujikaji ke atas penyediaan HA dengan kaedah ini telah dilaporkan untuk mengkaji mekanisme pembentukan kalsium fosfat *in vitro* dan *in vivo*. Serbuk yang dihasilkan melalui kaedah ini walau bagaimanapun, kelihatan tidak sesuai sebagai bahan mula untuk seramik kerana ia selalunya mempunyai sifat hablur yang tidak sempurna, tidak homogen dalam komposisi dan mempunyai bentuk yang tidak sama [Bloor et al, 1994; Yoshimura dan Suda, 1994].

Kaedah hidroterma membolehkan penyediaan HA yang mengablur dengan baik, komposisi yang homogen, bentuk yang sama dan serbuk yang mudah disinter

disebabkan kesan suhu dan tekanan yang tinggi ($>100^{\circ}\text{C}$, $>1\text{atm}$) ke atas larutan akueus. [Yoshimura dan Suda, 1994].

Selain daripada itu, terdapat juga kaedah-kaedah lain yang digunakan untuk menghasilkan hablur tunggal HA. Kaedah pertumbuhan gel digunakan untuk menghasilkan pertumbuhan kalsium fosfat. Kaedah pertumbuhan daripada leburan digunakan untuk menghasilkan hablur tunggal apatit daripada leburan stoikiometri. Walaubagaimanapun, hablur yang tumbuh daripada leburan pada suhu tinggi selalunya mempunyai terikan akibat daripada jurang suhu yang besar. Ia wujud ketika pertumbuhan. Kaedah pertumbuhan menggunakan fluks adalah suatu kaedah yang baik memandangkan fluks seperti CaF_2 , CaCl_2 dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ akan bercampur dengan serbuk mula apatit. Ini akan menurunkan suhu cecair di bawah suhu yang diperlukan untuk kaedah pertumbuhan leburan. Kaedah ini juga menghasilkan hablur apatit yang kurang mempunyai terikan [Yoshimura dan Suda, 1994].

Secara ringkas, kaedah penghasilan HA sintetik boleh dilihat dalam Jadual 2.2.

Jadual 2.2: Kaedah penghasilan hidroksiapatit sintetik [Yoshimura dan Suda, 1994].

Kaedah	Bahan mula	Keadaan sintetik	Ulasan
Kaedah tindak balas keadaan pepejal	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900 - 1300°C, kebiasaannya diikuti dengan aliran wap air	Ca/P = 1.67, Saiz butir besar, Bentuk tidak sekata, tidak homogen
Kaedah kimia basah	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Suhu bilik - 100°C pH: 7-12	Ca/P < 1.67, Hablur halus yang tidak sekata, penghabluran rendah, tidak homogen
Kaedah hidroterma	HA yang disediakan dengan kimia basah, pembenihan	100 - 200°C (1 - 2 MPa), 300 - 600°C (1 - 2 Kbar)	Ca/P = 1.67, Homogen, hablur tunggal yang halus,
Kaedah pertumbuhan gel	Gel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	Suhu bilik - 60°C pH: 7 - 10	Monetit, brushit, OCP hadir dengan banyak dan sedikit HA
Kaedah pertumbuhan dari leburan	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$	1650°C	Hablur yang besar dengan tegasan kekisi
Kaedah pertumbuhan guna fluks	$\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$ sebagai fluks $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai fluks	1325°C (Fap, ClAp) HAp	Hablur yang besar dengan tegasan kekisi yang sedikit

Seterusnya, untuk mendapatkan seramik HA yang dikehendaki, proses pembentukan perlu dilakukan ke atas serbuk HA sintetik tersebut. Di antara teknik fabrikasi untuk menghasilkan seramik HA ialah [*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*];

a) Penekanan serbuk

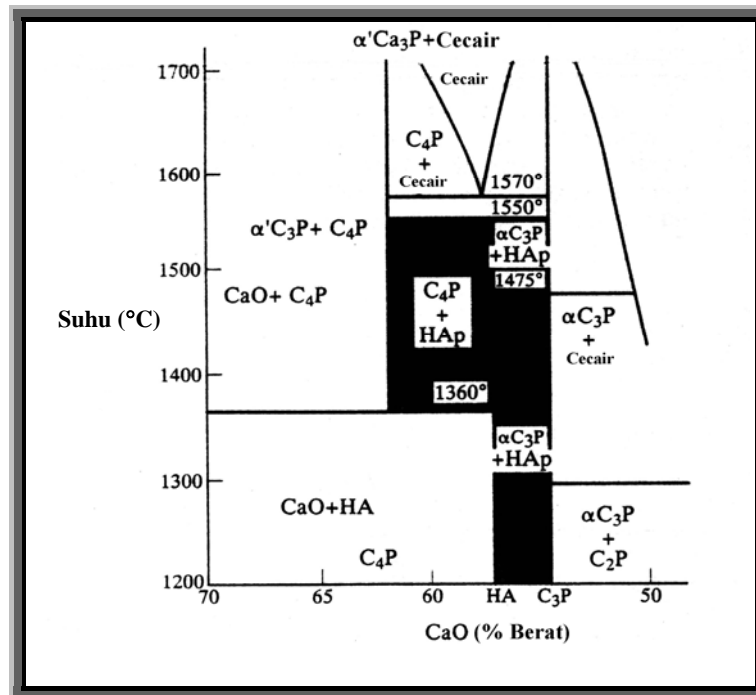
Proses penekanan serbuk melibatkan tekanan tinggi di antara 100 – 300MPa. Serbuk seramik dipadatkan kepada bentuk yang dikehendaki menggunakan acuan untuk menghasilkan jasad anum. Jasad anum yang terhasil dikeringkan terlebih dahulu sebelum disinter di dalam relau pada suhu di antara 1100 -1350°C untuk menghasilkan jasad seramik tumpat.

b) Penekanan panas isostatik atau penekanan panas

Teknik ini digunakan untuk menyediakan HA tumpat dengan penekanan panas. Kaedah ini berbeza daripada kaedah penekanan serbuk disebabkan haba dan tekanan dikenakan seragam semasa proses pembentukan. Pemadatan berlaku pada suhu yang lebih rendah daripada suhu yang diperlukan untuk pensinteran biasa. Pensinteran juga boleh bermula pada suhu 900°C iaitu di bawah suhu penguraian HA.

2.4 Kestabilan terma hidroksiapatit

Kestabilan fasa HA bergantung kepada suhu sinter dan kelembapan serta stoikiometri serbuk HA. Dengan kehadiran air, HA boleh dihasilkan dalam fasa yang stabil sehingga suhu 1360°C. Ini ditunjukkan oleh gambarajah fasa untuk CaO dan P₂O₅ dengan tekanan air sebanyak 500 mm Hg (Rajah 2.3). Tanpa kehadiran air, tetrakalsium fosfat (TeCP) dan trikalsium fosfat (TCP) adalah fasa yang stabil [*Bloor et al, 1994*].



Rajah 2.3: Gambarajah fasa kalsium fosfat dengan tekanan air 500 mm Hg (~66 kPa). Kawasan yang berwarna hitam adalah peratus berat CaO dan suhu yang lazim untuk menghasilkan HA [Bloor et al, 1994].

Sebagai bahan bioperubatan, HA biasanya digunakan dalam bentuk seramik yang dihasilkan melalui pensinteran serbuk padat HA. Istilah pensinteran digunakan untuk menerangkan mengenai proses percantuman sesuatu bahan ketika pembakaran. Percantuman ini bermaksud zarah-zarah di dalam suatu bahan bergabung bersama menghasilkan satu kumpulan bahan atau agregat yang kuat. Pengecutan dan penumpatan bahan juga berlaku ketika pensinteran [Goller dan Oktar, 2002]. Menurut Bloor et al (1994), suhu sinter yang sering digunakan untuk HA ialah di antara 1000 - 1500°C. Fang et al (1994) pula menggunakan suhu di antara 1000 -1350°C untuk pensinteran HA. Manakala Goller dan Oktar (2002) menggunakan suhu di antara 1000-1300°C untuk pensinteran HA. Spesifikasi untuk HA yang digunakan sebagai tulang gantian mensyaratkan bahawa bahan tersebut mesti berada dalam bentuk seramik dan menolak HA bukan seramik memandangkan HA bukan seramik tidak mempamerkan sifat biologi dan perubatan sebagaimana seramik HA [Ravaglioli dan Krajewski, 1992].

Seramik HA ialah HA yang telah mengalami pensinteran manakala HA bukan seramik ialah HA yang tidak mengalami pensinteran. Oleh itu, kestabilan terma yang tinggi bagi serbuk HA sangat penting untuk mendapatkan seramik HA tulen yang diperlukan.

Kestabilan terma HA dikaitkan oleh suhu penguraianya. Suhu penguraian yang tinggi mempamerkan kestabilan terma HA yang baik manakala suhu penguraian yang rendah mempamerkan kestabilan terma yang tidak baik. Penguraian HA selalunya berlaku ketika penghasilan seramik HA. HA adalah fasa hidrat yang akan mengurai kepada fasa bukan hidrat kalsium fosfat seperti TCP. Menurut *Ruys et al (1995)*, HA akan mengurai kepada trikalsium fosfat (TCP) pada suhu melebihi 1350°C. *Gu et al (2002)* pula mencatatkan bahawa HA akan terurai kepada tetrakalsium fosfat (TeCP) dan trikalsium fosfat (TCP) pada suhu 1300°C. TeCP dan TCP adalah fasa yang mudah bertindakbalas dengan air. Jika keadaan ini berlaku dalam bioseramik, sifat mekanikal seramik tersebut akan merosot. Oleh itu, penguraian HA ketika fabrikasi seramik mesti dielakkan.

Menurut *Goller dan Oktar (1994)*, penguraian HA adalah akibat daripada proses penyahhidroksilan melewati titik kritikal. Proses penyahhidroksilan ialah proses pembebasan hidroksil atau molekul air daripada HA. Titik kritikal merujuk kepada suhu penguraian HA kepada fasa lain seperti trikalsium fosfat (TCP). Untuk suhu di bawah titik kritikal, struktur hablur HA masih bertahan walaupun proses penyahhidroksilan berlaku dan HA mengalami proses penghidratan semula semasa penyejukan. Jika titik kritikal dicapai, proses penyahhidroksilan yang lengkap dan tidak berbalik berlaku, akibat daripada struktur hablur yang runtuh dan penguraian berlaku. Proses

penyahhidroksilan berbalik umumnya berlaku pada suhu ~ 800°C dan sehingga 75 – 80% jumlah kumpulan hidroksil boleh hilang secara berbalik [Ruys *et al*, 1995].

Secara ringkasnya perubahan HA dipanaskan daripada suhu bilik adalah seperti berikut [William, 1992];

25 - 200°C Kehilangan air terjerap.

200 - 400°C Ikatan air kekisi hilang / terurai (H₂O atau HPO₄ diganti oleh ion OH⁻ atau PO₄³⁻) menyebabkan pengecutan kekisi hablur. Air kekisi ini hanya wujud apabila apatit sintetik disediakan daripada sistem akueus.

>850°C Kehilangan berat berlaku iaitu tindakbalas penyahhidroksilan berlaku.

>1050°C (titik kritikal) HA terurai kepada TCP dan TeCP melalui tindakbalas berikut;



>1350°C β-TCP terurai kepada α-TCP.

Kestabilan terma HA sintetik adalah berbeza apabila kaedah sintesis HA yang berlainan digunakan. HA yang disintesis melalui kaedah hidroterma membentuk hablur nano [Fang *et al*, 1994]. Bahan ini menunjukkan kestabilan terma yang tinggi, tidak terurai dalam udara dengan kelembapan relatif 50% sehingga suhu 1370°C. Sintesis HA melalui kaedah hidrolisis brushit mempamerkan kestabilan terma yang rendah, mula terurai pada suhu 700°C. Ini menunjukkan kestabilan terma tidak bergantung kepada

kehabluran tetapi bergantung kepada stoikiometri dan struktur hablur. Dalam udara lembap, stoikiometri kimia dan struktur HA tumpat menunjukkan kestabilan terma yang paling baik. Untuk mengelakkan penyahhidroksilan dan penguraian HA ketika penghasilan seramik, teknik pensinteran dalam keadaan lembap mesti digunakan atau menggunakan serbuk HA yang mempunyai kestabilan terma yang tinggi [Fang et al, 1994].

2.5 Sifat mekanikal hidroksiapatit

Banyak kajian yang telah dilakukan berkaitan dengan sifat mekanikal HA. Sehingga kini kajian tersebut masih lagi dilakukan. HA yang mempunyai sifat mekanikal yang baik diperlukan untuk memperluaskan lagi aplikasinya dalam bidang perubatan pada masa hadapan. Kajian-kajian sebelum ini telah mencatatkan sifat mekanikal bagi HA. Juang dan Hon (1996) telah mencatatkan nilai kekuatan patah maksimum bagi HA yang disinter pada suhu 1250°C iaitu 54.8 MPa. HA yang disinter pada suhu melebihi 1250°C dilaporkan mempunyai kekuatan yang menurun. Kajian yang telah dilakukan oleh Rodriguez – Lorenzo et al (1997) pula mencatatkan nilai kekuatan patah dan modulus Young bagi HA yang disinter pada suhu 1200°C ialah masing-masing 69 ± 5 MPa dan 84 ± 5 GPa. HA yang disinter pada suhu melebihi 1200°C dilaporkan mempunyai kekuatan patah yang menurun. Menurut Thangamani et al (2002) pula, nilai kekuatan patah maksimum yang diperoleh bagi HA yang disinter pada suhu 1200°C ialah sebanyak 60.3 ± 4 MPa. Kekuatan bagi HA yang disinter pada suhu melebihi 1200°C adalah menurun.

Sifat mekanikal bagi HA berkait rapat dengan mikrostrukturnya. Kajian mikrostruktur boleh menjelaskan mengenai saiz butir dan keliangan HA. Secara teori saiz butir yang kecil, mikrostruktur yang seragam dan bebas dari kecacatan akan meningkatkan kekuatan sesuatu bahan [Barsoum, 1997]. Kenyataan ini boleh dibuktikan oleh persamaan Hall-Petch iaitu;

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-1/2} \text{ ----- (2.1)}$$

di sini,

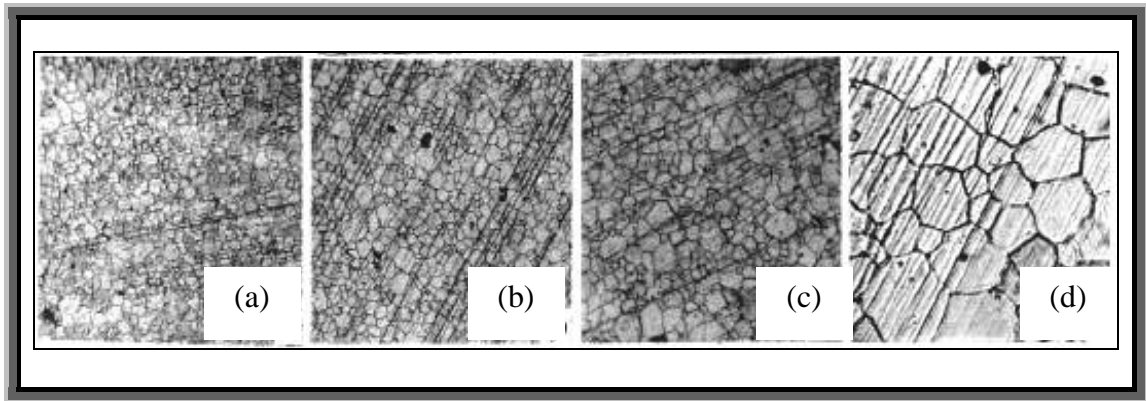
σ_f = kekuatan patah

d = saiz butir

σ_0 = kekuatan asal

k = pemalar

Menurut persamaan ini, kekuatan akan menurun dengan peningkatan saiz butir. Oleh itu, HA yang mempunyai saiz butir yang kecil akan mempunyai nilai kekuatan yang tinggi. Seperti yang telah disebutkan sebelum ini, kajian yang telah dilakukan oleh Juang dan Hon (1996) mendapati HA yang disinter pada suhu 1250°C mempunyai saiz butir yang kecil. Dengan itu, nilai kekuatan HA adalah paling tinggi pada suhu tersebut. Pada suhu melebihi 1250°C, didapati pertumbuhan butir bagi HA menjadi semakin besar. Oleh itu, nilai kekuatannya menurun. Walaupun saiz butir yang kecil didapati untuk HA yang disinter pada suhu yang kurang dari 1250°C, namun terdapat banyak liang yang hadir. Ini akan mempengaruhi nilai kekuatan bagi HA. Contoh mikrostruktur HA yang disinter pada suhu yang berbeza boleh dilihat dalam Rajah 2.4.



Rajah 2.4: Mikrograf optik seramik HA yang disinter pada suhu a)1100°C, b)1200°C, c)1300°C dan d)1400°C [Thangamani et al, 2002].

Rajah 2.4 tersebut menunjukkan mikrostruktur bagi HA yang disinter pada suhu di antara 1100 - 1400°C. Daripada Rajah 2.4 dapat diperhatikan bahawa saiz butir bagi HA semakin meningkat dengan peningkatan suhu sinter. Nilai saiz butir HA yang disinter pada suhu 1100°C, 1200°C, 1300°C dan 1400°C masing-masing ialah 2.3µm, 2.4µm, 3.74µm dan 10.06µm. Nilai kekuatan adalah paling tinggi pada suhu 1200°C. Jika diperhatikan daripada Rajah 2.4, saiz butir adalah kecil dan seragam pada suhu tersebut. Ini menyebabkan nilai kekuatannya tinggi. Pertumbuhan butir berlaku pada suhu melebihi 1200°C menyebabkan nilai kekuatan HA merosot [Thangamani et al, 2002].

Keliangan juga merupakan salah satu faktor yang penting yang mempengaruhi sifat mekanikal HA. Keliangan boleh dibahagikan kepada dua iaitu keliangan mikro dan keliangan makro. Keliangan mikro adalah liang di antara partikel tersinter yang ditinggalkan selepas pensinteran. Saiz liang adalah kecil, biasanya < 1 µm. Keliangan makro adalah liang yang dihasilkan dengan mengubah cara pemrosesan dan penambahan bahan tambah. Ia dihasilkan untuk membantu pertumbuhan tulang tetapi mengakibatkan strukturnya menjadi lemah, biasanya saiz keliangan lebih besar daripada 100 µm [Bloor et al, 1994].

Keliangan yang tinggi akan merendahkan sifat mekanikal suatu bahan. Kekuatan dan keliangan boleh dikaitkan oleh persamaan 2.2.

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{-BP} \text{ ----- (2.2)}$$

di sini,

σ_p = kekuatan spesimen dengan keliangan

σ_0 = kekuatan spesimen tanpa keliangan

P = pecahan isipadu keliangan

B = pemalar

Kebiasaannya liang mempengaruhi kekuatan HA bukan hanya disebabkan ia mengurangkan luas permukaan di mana beban dikenakan, tetapi yang paling utama disebabkan liang menjadi tempat tumpuan tegasan. Apabila tegasan pada liang mencapai nilai kritikal, retak terbentuk dan merambat memandangkan tiada proses penyerapan tenaga yang besar dalam HA. Oleh itu, apabila retak mula merambat ia akan terus membesar sehingga berlakunya kegagalan dalam bahan [*Smith, 1996*].

Selain daripada itu, penguraian HA juga mempengaruhi sifat mekanikal bagi HA. Seperti mana yang telah disebutkan sebelum ini, pada suhu tinggi di antara 1200 - 1450°C, HA akan terurai menghasilkan fasa trikalsium fosfat (TCP). Fasa ini tidak stabil dan mudah bertindakbalas dengan air. Oleh itu, sifat mekanikal HA akan menjadi lemah.

Bahan tambah juga memainkan peranan yang penting dalam mempengaruhi sifat mekanikal bagi HA. Bagi menguatkan HA, bahan yang mempunyai kekuatan yang lebih

tinggi daripada HA akan ditambah. Contoh bahan tambah yang digunakan ialah zirkonia, alumina, titanium dan keluli nirkarat 316L. Bahan-bahan ini digunakan sama ada dalam bentuk zarah, gentian atau hablur sesungut. Bahan-bahan ini mempunyai kekuatan dua atau tiga kali lebih tinggi daripada HA. Bahan tambah yang mempunyai kekuatan yang tinggi akan menghalang perambatan retak. Dengan itu retak lambat merebak seterusnya akan meningkatkan kekuatan HA.

2.6 Kesan bahan tambah ke atas hidroksiapatit

Kajian terhadap bahan tambah yang digunakan ke atas HA masih lagi dijalankan sehingga kini. Peranan bahan tambah ini adalah pelbagai. Sebagai contoh, bahan tambah seperti MgO dan BaO digunakan sebagai ion gantikan terhadap HA di mana ion Mg^{2+} dan Ba^{2+} akan menggantikan ion Ca^{2+} dalam struktur HA. Menurut *Song et al (2000)*, sempadan butir dalam enamel manusia terdiri daripada bahagian yang kompleks yang mengandungi pelbagai bendasing seperti K, Na, Mg, Sr, Ba, Pb dan lain-lain lagi. Sifat dan mikrostruktur sempadan butir ini dipengaruhi oleh bendasing tersebut. Oleh itu dipercayai bendasing dalam enamel manusia memainkan peranan penting dalam mempengaruhi sifat-sifatnya. Unsur seperti Ca, Na, K, Mg, Sr, Ba dan Pb boleh merendahkan tenaga sempadan butir. Unsur ini mempunyai kecenderungan untuk menstabilkan struktur sempadan butir.

Selain daripada itu, terdapat juga bahan tambah yang digunakan sebagai tetulang yang menelunggi HA. Contohnya ialah Al_2O_3 . Penambahan bahan tambah ini diharapkan dapat meningkatkan lagi sifat mekanikal bagi HA. Dalam kajian ini, kesan tiga bahan tambah yang berbeza (MgO, Al_2O_3 dan BaO) ke atas sifat fizikal, mekanikal dan mikrostruktur HA telah dikaji.

2.6.1 Magnesium dan Magnesium oksida

Magnesium merupakan salah satu ion yang hadir dalam tisu keras biologi. Dalam enamel gigi, kandungan magnesium ialah lebih kurang 0.1 – 0.4%. Dalam dentin, kandungannya tinggi sedikit iaitu 1.1% dan dalam tulang, kandungannya adalah pada sekitar 0.6%. Kandungan magnesium dalam dentin dan enamel meningkat daripada permukaan enamel ke sempadan enamel dentin [Mayer *et al*, 1997].

Magnesium juga merupakan salah satu ion yang penting yang bergabung dengan apatit biologi. Telah disahkan bahawa dalam tisu keras berkalsium, kandungan magnesium yang bergabung dengan fasa apatit adalah tinggi pada peringkat permulaan proses pengkalsiuman dan menurun dengan peningkatan pengkalsiuman. Terdapat juga bukti yang menerangkan bahawa magnesium mungkin menjadi faktor yang penting dalam perubahan kualitatif tulang. Kekurangan magnesium memberi kesan kepada semua peringkat metabolisme sistem tulang. Kekurangannya boleh mengakibatkan perencatan pertumbuhan tulang, merendahkan aktiviti osteoblas dan juga kerapuhan tulang [Kim *et al*, 2003(b)].

Kajian mengenai MgO yang berperanan sebagai bahan tambah telah dijalankan. Ada dua jenis serbuk magnesium oksida di pasaran iaitu MgO ringan dan MgO berat. Ini merujuk kepada kaedah penghasilan MgO yang berlainan yang menghasilkan dua jenis MgO yang berbeza. MgO jenis ringan dihasilkan daripada pendehidran hidroksida pada suhu yang rendah manakala MgO jenis berat dihasilkan daripada karbonat atau hidroksida diikuti dengan pengkalsinan ke atas MgO tersebut [Hawley, 1981].

Berry dan Harmer (1986), telah mengkaji mengenai kesan MgO ke atas perkembangan mikrostruktur Al₂O₃. Menurut beliau dengan penambahan MgO ke atas Al₂O₃ telah meningkatkan kadar penempatan dan kadar pertumbuhan butir Al₂O₃ ketika pensinteran. Di antara peranan MgO sebagai bahan tambah ialah [*Berry dan Harmer, 1986*];

- a) meningkatkan kadar penempatan
- b) meningkatkan kebolehergerakan liang
- c) merendahkan kadar pertumbuhan butir ketika pensinteran
- d) merendahkan kebolehergerakan sempadan butir.

Fanovich dan Porto Lopez (1998) pula telah mengkaji kesan penambahan Mg²⁺ ke atas HA. Menurut beliau, penambahan Mg²⁺ ke atas HA memberi kesan terhadap perkembangan mikrostrukturnya. Beliau mendapati Mg²⁺ memperlahankan pertumbuhan butir HA dan memperlahankan proses pensinterannya.

Dalam struktur HA, kedua-dua ion Ca dan P boleh diganti dengan pelbagai ion lain. Ion Mg²⁺ boleh menggantikan bahagian Ca dalam struktur HA. Gantian ion Mg²⁺ ke atas ion Ca²⁺ dalam HA sintetik adalah sangat terhad (< 1%). HA yang ditukar ganti dengan magnesium (Mg-HA) telah dikaji. Dalam kajian terdahulu, telah didedahkan bahawa Mg mengganggu penghabluran apatit dalam larutan dan menjadikan struktur HA tidak stabil serta membantu penguraian terma kepada β-TCP [*Kim et al, 2003(b)*]. HA yang tidak stoikiometri selalunya mengurai kepada TCP pada suhu yang rendah. Sifat yang serupa didapati pada enamel gigi dan apatit sintetik yang mengandungi magnesium. Magnesium selalunya menstabilkan fasa TCP dan menyebabkan peningkatan nisbah TCP/HA selepas dipanaskan pada suhu 800°C [*Mayer et al, 1997*]. Walau