



ITS
Institut
Teknologi
Sepuluh Nopember

TUGAS AKHIR – TL184834

**REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI
HYDROXYAPATITE TERHADAP MORFOLOGI DAN LAJU
DEGRADASI PADUAN MAGNESIUM YANG DIOKSIDASI
DENGAN *PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION* UNTUK
APLIKASI *BIODEGRADABLE IMPLANT***

**MAUREEN SHANIA DEBY
NRP. 0251164000069**

**Dosen Pembimbing
Dr. Agung Purniawan, S.T., M. Eng.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.**

**DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020**



TUGAS AKHIR – TL 184834

**REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI
HYDROXYAPATITE TERHADAP MORFOLOGI DAN
LAJU DEGRADASI PADUAN MAGNESIUM YANG
DIOKSIDASI DENGAN *PLASMA ELECTROLYTIC
OXIDATION* UNTUK APLIKASI *BIODEGRADABLE
IMPLANT***

MAUREEN SHANIA DEBY
NRP. 0251164000069

Dosen Pembimbing
Dr. Agung Purniawan, S.T., M. Eng.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT – TL 184834

**A REVIEW OF HYDROXYAPATITE CONCENTRATION
ADDITION EFFECT ON MORPHOLOGY AND
DEGRADATION RATE OF OXIDIZED MAGNESIUM
ALLOYS USING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION
FOR BIODEGRADABLE IMPLANT APPLICATION**

MAUREEN SHANIA DEBY
NRP. 02511640000069

Supervisors
Dr. Agung Purniawan, S.T., M. Eng.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology and System Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(This page is intentionally left blank)

**REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI
HYDROXYAPATITE TERHADAP MORFOLOGI DAN
LAJU DEGRADASI PADUAN MAGNESIUM YANG
DIOKSIDASI DENGAN *PLASMA ELECTROLYTIC
OXIDATION* UNTUK APLIKASI *BIODEGRADABLE
IMPLANT***

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

MAUREEN SHANIA DEBY
NRP 0251164000069

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng.....(Pembimbing I)
2. Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.....(Pembimbing II)



**SURABAYA
AGUSTUS 2020**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI
HYDROXYAPATITE TERHADAP MORFOLOGI DAN
LAJU DEGRADASI PADUAN MAGNESIUM YANG
DIOKSIDASI DENGAN PLASMA ELECTROLYTIC
OXIDATION UNTUK APLIKASI BIODEGRADABLE
IMPLANT**

Nama : Maureen Shania Deby
NRP : 0251164000069
Departemen : Teknik Material dan Metalurgi
Pembimbing I : Dr. Agung Purniawan, S.T., M. Eng.
Pembimbing II : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstrak

Magnesium dan paduannya merupakan material yang sedang dikembangkan sebagai bahan biodegradable implan. Biodegradable implan didesain sebagai material yang ringan, ketahanan aus yang baik, kekuatan modulus elastis, kekuatan tarik, biodegradable, resistivitas korosi yang baik dan dapat beradaptasi di lingkungan fisiologis. Namun sifat kelarutan yang tinggi pada magnesium menjadi kelemahan, dimana dapat menimbulkan laju degradasi yang cepat dalam pH fisiologis. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) merupakan salah satu metode pelapisan logam yang membentuk lapisan oksida yang sangat adhesi pada substrat. Lapisan yang dihasilkan memiliki sifat tahan aus dan korosi baik serta sifat listrik yang baik dan stabilitas termal yang tinggi. Laju degradasi yang cepat harus ditanggulangi salah satunya dengan menggunakan hydroxyapatite sebagai aditif. Tujuan paper review ini dilakukan untuk menganalisis pengaruh penambahan konsentrasi hydroxyapatite terhadap morfologi dan laju degradasi pada paduan magnesium dengan metode Plasma Electrolytic Oxidation untuk Biodegradable Implant. Pengujian ditinjau dari pengujian SEM, polarisasi, EIS dan Immersion. Didapatkan

bahwa penambahan konsentrasi hydroxyapatite dapat berpengaruh untuk morfologi yaitu semakin besar penambahan hydroxyapatite maka jumlah dan ukuran pori menurun, lapisan lebih seragam dan menurunkan ketebalan. Paduan Magnesium dilapisi hydroxyapatite, lapisan memiliki ketebalan $33,1 \pm 2,1 \mu\text{m}$ dan ukuran pori 4-7 μm dengan penambahan konsentrasi hydroxyapatite 20 g/L. Didapatkan bahwa porositas jauh lebih sedikit dalam lapisan dengan penambahan hydroxyapatite dibandingkan dengan lapisan tanpa hydroxyapatite. Penambahan hydroxyapatite berpengaruh pada laju degradasi bahwa semakin besar penambahan hydroxyapatite maka corrosion rate akan menurun. Hasil degradasi yang terbaik oleh dengan Corrosion Rate = $0,1 \times 10^{-10} \text{ mm/yr}$ pada penambahan hydroxyapatite 20 g/L. Substrat magnesium berlapis hydroxyapatite menunjukkan menurunkan laju degradasi pada in vivo, peningkatan cytocompatibility dan mempunyai mineral alami yang karakteristiknya hampir sama dengan tulang manusia.

Kata Kunci: Hydroxyapatite, Implant, Paduan Magnesium, Plasma Electrolytic Oxidation

**REVIEW THE EFFECT OF HYDROXYAPATITE
CONCENTRATION ADDITION ON MORPHOLOGY AND
DEGRADATION RATE MAGNESIUM ALLOYS IN
OXIDATION WITH PLASMA ELECTROLYTIC
OXIDATION FOR BIODEGRADABLE IMPLANT
APPLICATIONS**

Student Name : Maureen Shania Deby
NRP : 0251164000069
Department : Material dan Metallurgical Engineering
Supervisor : Dr. Agung Purniawan, S.T., M. Eng.
Co-Supervisor : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstract

Magnesium and its alloys are materials that are being developed as biodegradable implant materials. Biodegradable implants are designed as lightweight materials, good wear resistance, elastic modulus strength, tensile strength, biodegradable, good corrosion resistivity and can adapt in physiological environments. However, the high solubility of magnesium is a weakness, which can lead to a rapid rate of degradation in physiological pH. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a metal coating method that forms a high adhesion oxide layer on the substrate. The resulting coating has excellent wear and corrosion resistance as well as good electrical properties and high thermal stability. Rapid degradation rates must be overcome by using hydroxyapatite as an additive. The purpose of this paper is to analyze the effect of adding hydroxyapatite concentration to the morphology and degradation rate of magnesium alloys using the Plasma Electrolytic Oxidation method for Biodegradable Implants. Testing is reviewed from SEM, polarization, EIS, and Immersion testing. It was found that the addition of hydroxyapatite concentration can affect morphology, namely the greater addition of hydroxyapatite, the

number and size of pores decreases, layers are more uniform and decreases thickness. Magnesium alloy coated with hydroxyapatite, the layer has a thickness of $33.1 \pm 2.1 \mu\text{m}$ and pore size of $4\text{-}7 \mu\text{m}$ with the addition of a hydroxyapatite concentration of 20 g / L . It was found that porosity is much less in layers with the addition of hydroxyapatite compared to layers without hydroxyapatite. The addition of hydroxyapatite affects the rate of degradation that the greater the addition of hydroxyapatite, the corrosion rate will decrease. The best degradation results by the Corrosion Rate = $0.1 \times 10^{-10} \text{ mm/yr}$ on the addition of hydroxyapatite 20 g/L . Magnesium hydroxyapatite-coated substrate has been shown to reduce the rate of degradation in vivo, increase cytocompatibility, and have natural minerals that are almost identical to human bones.

Keywords: Hydroxyapatite, Implant, Magnesium Alloy, Plasma Electrolytic Oxidation.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis ucapkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa berkat rahmat dan karunia-Nya penelitian Tugas Akhir dapat terlaksanakan dengan baik dan dapat selesai tepat pada waktunya. Tujuan dari penyusunan Laporan Tugas Akhir adalah untuk memenuhi salah satu syarat akademis yang wajib dipenuhi dalam kuliah program studi Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS, Surabaya.

Terselesaikannya Laporan Tugas Akhir tidak luput dari bantuan, motivasi serta partisipasi dari semua pihak, untuk itu pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya kasih kepada:

1. Allah SWT, yang telah memberikan rahmat dan karunia hingga saat ini.
2. Kedua orangtua tercinta, Bapak Masbihuri dan Almh. Zulfia Dewiany, serta kakak Clara Cynthia Deby dan adik M. Naufal Rifqi Ramadhan dan M. Daffa Al-Shidqi yang selalu memberikan dukungan moriil dan materiiil yang luar biasa.
3. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng. dan Bapak Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T., selaku dosen pembimbing Tugas Akhir atas bimbingannya selama pelaksanaan dan penyusunan Laporan Tugas Akhir.
4. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Kepala Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS.
5. Bapak Alvian Toto Wibisono, S.T., M.Sc. dan Ibu Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc. selaku dosen wali penulis yang senantiasa memberikan arahan selama masa perkuliahan.
6. Tim dosen penguji dan seluruh staf dosen serta karyawan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS ITS.
7. Aden yang membantu dan menemani penulis dalam pengerjaan Tugas Akhir.

8. Bayu Murti, Mahesa, Mas Alfreda, Siti, Oneng, Fajar Naufal, dan Mamang yang telah menjadi mentor penulis dalam pengerjaan Tugas Akhir
9. Beggy, Yoga Pradipta, Khozi, Riyan, Marcel, dan Ghilman selaku teman-teman *coating*.
10. Rafi, Mutiara, Epy, Zulfa, Fina, Amik, Togi, Achy, Berly, Ilak, Iam, Yubi, Asri, Revi, Maya, Fifi, Devira, Amirah, dan Siti yang selalu memberi dukungan selama ini.
11. Atun dan Hardina yang telah menemani penulis selama perkuliahan.
12. Teman-teman Laboratorium Manufaktur dan Laboratorium Fisika Material yang telah memberikan banyak bantuan.
13. Teman-teman MT18, BSO MB HMMT FTI-ITS, BPH PI-Dir 18/19 dan HMMT FTI-ITS.
14. Dan semua pihak yang turut serta membantu dan memberikan motivasi yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari penyusunan laporan ini masih jauh dari kesempurnaan. Untuk itu, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca. Semoga laporan ini dapat berguna bagi penulis dan semua pihak yang terkait.

Surabaya, 22 Juli 2020
Penulis

Maureen Shania Deby

DAFTAR ISI

| | |
|---|-------------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| LEMBAR PENGESAHAN | v |
| ABSTRAK | vii |
| ABSTRACT | ix |
| KATA PENGANTAR | xi |
| DAFTAR ISI | xiii |
| DAFTAR GAMBAR | xv |
| DAFTAR TABEL | xix |
| BAB I PENDAHULUAN | |
| 1.1 Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2 Perumusan Masalah | 3 |
| 1.3 Batasan Masalah | 3 |
| 1.4 Tujuan <i>Paper Review</i> | 4 |
| 1.5 Manfaat <i>Paper Review</i> | 4 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | |
| 2.1 <i>Implant</i> | 5 |
| 2.2 Tulang Manusia | 7 |
| 2.2.1 Klasifikasi Tulang | 8 |
| 2.2.2 Fungsi Tulang..... | 10 |
| 2.3 Patah Tulang | 10 |
| 2.4 <i>Biodegradable</i> | 12 |
| 2.5 Magnesium | 15 |
| 2.5.1 Magnesium-Aluminium (Mg-Al)..... | 18 |
| 2.5.2 Magnesium-Mangan (Mg-Mn) | 21 |
| 2.5.3 Magnesium-Zinc (Mg-Zn) | 21 |
| 2.5.4 Magnesium-Zirconium (Mg-Zr)..... | 23 |
| 2.6 <i>Plasma Electrolytic Oxidation</i> | 24 |
| 2.7 <i>Hydroxyapatite</i> | 27 |
| BAB III METODOLOGI PAPER REVIEW | |
| 3.1 Diagram alir | 31 |
| 3.2 Proses pelapisan dengan PEO..... | 33 |
| 3.3 Pengujian | 33 |
| 3.3.1 <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i> | 33 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| 3.3.2 | Polarisasi | 34 |
| 3.3.3 | <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS) | 34 |
| 3.3.4 | <i>Immersion</i> | 35 |
| 3.4 | Rancangan Penelitian..... | 36 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | | |
| 4.1 | Hasil..... | 37 |
| 4.1.1 | Hasil morfologi..... | 37 |
| 4.1.2 | Hasil laju degradasi | 54 |
| 4.2 | Pembahasan..... | 84 |
| 4.2.1 | Analisa morfologi..... | 84 |
| 4.2.2 | Analisa laju degradasi | 91 |
| 4.3 | Kritisasi Jurnal..... | 98 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN | | |
| 5.1 | Kesimpulan | 99 |
| 5.2 | Saran | 99 |
| DAFTAR PUSTAKA | | 101 |
| LAMPIRAN | | 109 |
| BIODATA PENULIS | | 119 |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|-------------------|--|----|
| Gambar 2.1 | Pemasangan implant pada tulang manusia. | 7 |
| Gambar 2.2 | Histologi Tulang Panjang | 9 |
| Gambar 2.3 | Variasi fraktur tulang sempurna: (a) transversal; (b) segmental and (c) spiral. Dan fraktur tidak sempurna: (d) buckle or torus and (e,f) greenstick. | 12 |
| Gambar 2.4 | Mekanisme degradasi magnesium secara <i>in vivo</i> | 17 |
| Gambar 2.5 | Ringkasan (a) <i>ultimate tensile strength</i> , (b) <i>elongation and (c) degradation rates for binary Mg-X</i> | 20 |
| Gambar 2.6 | Peralatan yang digunakan pada metode PEO | 26 |
| Gambar 2.7 | Mekanisme Pembentukan Lapisan Oksida pada proses PEO..... | 27 |
| Gambar 3.1 | Diagram Alir..... | 31 |
| Gambar 4.1 | Hasil pengujian SEM dari a) film nanokomposit, (b) film <i>micro arc oxidation</i> murni dan (c) perbesaran yang lebih tinggi dari (a) | 37 |
| Gambar 4.2 | Morfologi permukaan pelapis PEO dengan dan tanpa HAp (a) C0-, (b) CM-, (c) CL- dan (d) CH-coating..... | 39 |
| Gambar 4.3 | Hasil analisis porositas permukaan untuk pelapis PEO (1 mm ²) tanpa dan dengan HAp. | 40 |
| Gambar 4.4 | Pemetaan EDS pada CH-coating..... | 41 |
| Gambar 4.5 | Hasil SEM (a) morfologi permukaan (b) morfologi penampang (c) morfologi permukaan lapisan oksida dari MgO / HA | 42 |
| Gambar 4.6 | Hasil EDS menunjukkan pemetaan elemen pada permukaan lapisan | 43 |
| Gambar 4.7 | Morfologi permukaan dari MAO-ST <i>coating</i> (a) MAO-ST <i>coating</i> (b) perbesaran dari | |

| | | |
|--------------------|---|----|
| | gambar (a), dan (c) perbesaran dari gambar (b)..... | 44 |
| Gambar 4.8 | Analisis grafik elemen MAO-ST <i>coating</i> | 45 |
| Gambar 4.9 | Morfologi permukaan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO..... | 46 |
| Gambar 4.10 | Morfologi dari substrat dan sampel kalsifikasi (a) substrat MAO; (B) permukaan sampel kalsifikasi; (c) perbesaran yang lebih tinggi dari (b); (D) EDX dari zona di (c)..... | 47 |
| Gambar 4.11 | (a) morfologi penampang film nanokomposit dan (b) pemetaan unsur (c) analisis EDS dari pelapisan nanokomposit..... | 48 |
| Gambar 4.12 | Morfologi penampang pelapis PEO dengan dan tanpa HAp (a) C0-, (b) CM-, (c) CL- dan (d) CH- <i>coating</i> | 49 |
| Gambar 4.13 | Ketebalan pelapisan PEO dengan dan tanpa HAp | 50 |
| Gambar 4.14 | Hasil SEM dari (a) penampang permukaan (b) dan (c) CVE-HAP <i>coating</i> | 51 |
| Gambar 4.15 | Hasil SEM dari (a) penampang permukaan (b) dan (c) CVE-HAP <i>coating</i> | 51 |
| Gambar 4.16 | Morfologi penampang permukaan dari (a) MAO <i>coating</i> (b) MAO-ST <i>coating</i> | 52 |
| Gambar 4.17 | Morfologi penampang permukaan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO | 53 |
| Gambar 4.18 | Morfologi penampang permukaan dengan dan tanpa lapisan kalsium fosfat (a) substrat; (b) spesimen kalsifikasi | 54 |
| Gambar 4.19 | Kurva polarisasi potensiodinamik dari spesimen pada larutan <i>Stimulated Body Fluid</i> | 55 |
| Gambar 4.20 | Variasi dalam impedansi lapisan yang berbeda dan jumlah impedansi selama 72 jam perendaman (a) Ro (b) Ri (c) Rct (d) Rsum..... | 57 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Gambar 4.21 | Kurva polarisasi potensiodinamik (a) substrat (b) AZ31 yang dilapisi MgO/HA pada pH 4,5 dan 7,4 | 58 |
| Gambar 4.22 | Kurva polarisasi dari (a) magnesium (b) lapisan MAO (c) lapisan MAO-ST | 59 |
| Gambar 4.23 | Kurva polarisasi lapisan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO..... | 61 |
| Gambar 4.24 | (a, b) Nyquist dan (c) plot MAO murni, film nanokomposit dan paduan magnesium..... | 62 |
| Gambar 4.25 | Nyquist dan <i>bode plot</i> untuk pelapis PEO setelah durasi perendaman yang berbeda (a) (b) C0-, (c) (d) CL-, (e) (f) CM- dan (g) (h) CH-coating | 64 |
| Gambar 4.26 | Laju degradasi in vivo dari magnesium tanpa dan berlapis HA pada implan | 65 |
| Gambar 4.27 | Hasil pengujian EIS pada magnesium dan pelapisannya | 65 |
| Gambar 4.28 | Sirkuit (a) MAO (B) MAO-ST <i>coating</i> | 66 |
| Gambar 4.29 | Plot EIS dari lapisan n-HAP dan CVE-HAP dan AZ31 dalam larutan SBF | 69 |
| Gambar 4.30 | Kemampuan pembentukan apatit (a) pure MAO dan (b) nanokomposit setelah penceupan selama 3 hari..... | 73 |
| Gambar 4.31 | Perubahan nilai pH dari pencelupan ke larutan SBF (a) nanokomposit (b) MAO murni (c) paduan magnesium..... | 73 |
| Gambar 4.32 | Morfologi permukaan setelah pencelupan dalam larutan SBF dalam 7 hari pada $36,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (a) hp-Mg (b) C0-, (c) CL-, (d) CM- dan (e) CH-coating | 74 |
| Gambar 4.33 | Rasio Ca/P sebelum dan sesudah pencelupan | 75 |
| Gambar 4.34 | Grafik GIXRD pada sampel PEO setelah 7 hari pencelupan..... | 76 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Gambar 4.35 | Morfologi permukaan dari pelapisan MAO-ST dan pencelupan dalam larutan SBF selama (a) 1 hari (b) 3 hari..... | 77 |
| Gambar 4.36 | Morfologi permukaan lapisan P (a, c) dan HA-P (b, d) sebelum (a, b) dan setelah (c, d) setelah 30 hari perendaman | 80 |
| Gambar 4.37 | Distribusi Mg, P, dan Ca pada lapisan P (atas) dan HA-P (bawah) setelah 30 hari perendaman..... | 80 |
| Gambar 4.38 | Nilai pH SBF sebagai fungsi waktu perendaman dengan sampel kalsifikasi dan substrat..... | 81 |
| Gambar 4.39 | Morfologi sampel dan substrat setelah direndam SBF (a) substrat; (B) perbesaran yang lebih tinggi dari (a); (c) sampel kalsifikasi; (d) lebih tinggi perbesaran (c)..... | 82 |
| Gambar 4.40 | Spektrum XRD spesimen setelah direndam dalam SBF selama 147 jam | 83 |
| Gambar 4.41 | Kurva polarisasi potensiodinamik dari substrat dengan dan tanpa lapisan kalsium fosfat | 84 |
| Gambar 4.42 | Penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> terhadap ukuran pori | 85 |
| Gambar 4.43 | Penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> terhadap ketebalan <i>coating</i> | 87 |
| Gambar 4.44 | Skema yang menunjukkan mekanisme presipitasi HA pada magnesium | 90 |
| Gambar 4.45 | Penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> terhadap laju degradasi | 93 |

DAFTAR TABEL

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabel 2.1 | Derajat fraktur terbuka menurut Gustillo..... | 11 |
| Tabel 2.2 | Sifat dasar <i>degradable implant materials</i> | 14 |
| Tabel 2.3 | Perbandingan <i>Anodizing</i> dan PEO..... | 25 |
| Tabel 2.4 | Sifat Mekanik Hidroksiapatit..... | 28 |
| Tabel 2.5 | Perbandingan karakteristik fisik dan mekanik dari HAp sintetik dengan Tulang..... | 29 |
| Tabel 3.1 | Rancangan penelitian..... | 36 |
| Tabel 4.1 | Komposisi unsur (%) dari PEO-HAp dengan EDS..... | 41 |
| Tabel 4.2 | Variasi beberapa elemen untuk pelapisan sebelum dan sesudah implantasi..... | 43 |
| Tabel 4.3 | Hasil tes polarisasi potensiodinamik dalam larutan <i>Stimulated Body Fluid</i> | 55 |
| Tabel 4.4 | Data elektrokimia untuk substrat dan paduan Mg AZ31 berlapis MgO/HA dari pengujian polarisasi potensiodinamik | 58 |
| Tabel 4.5 | Hasil pengujian polarisasi potensiodinamik dalam larutan SBF | 59 |
| Tabel 4.6 | Komposisi elemen pada permukaan setelah pelapisan MAO-ST dan pencelupan dalam larutan SBF selama 1 hari dan 3 hari..... | 67 |
| Tabel 4.7 | Hasil EIS sampel yang dilapisi dan tidak dilapisi..... | 67 |
| Tabel 4.8 | Parameter elektrokimia yang mengandung HA dilapisi dengan MAO disiapkan dalam kondisi yang berbeda. a – b – c; a, konsentrasi HA dalam elektrolit (g/ L); b, tegangan (V); c, waktu (menit)..... | 68 |
| Tabel 4.9 | Parameter EIS yang dihitung dari rangkaian ekuivalen..... | 70 |
| Tabel 4.10 | Jumlah apatit terbentuk pada permukaan nanokomposit lapisan | 72 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabel 4.11 | Konsentrasi Ca dan P dengan variasi waktu perendaman..... | 72 |
| Tabel 4.12 | Komposisi unsur pelapis P dan HA-P setelah 30 hari perendaman (%)..... | 79 |
| Tabel 4.13 | Perbandingan hasil morfologi..... | 85 |
| Tabel 4.14 | Perbandingan hasil ukuran pori setiap penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> | 86 |
| Tabel 4.15 | Perbandingan hasil ketebalan setiap penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> | 88 |
| Tabel 4.16 | Perbandingan hasil laju degradasi setiap penambahan konsentrasi <i>hydroxyapatite</i> | 91 |
| Tabel 4.17 | Perbandingan hasil laju degradasi..... | 93 |
| Tabel 4.18 | Parameter komposisi dan kisi fase mineral tulang dibandingkan dengan stoikiometrik HA | 97 |
| Tabel 4.19 | Perbandingan sifat mekanik tulang dengan bahan implan logam..... | 98 |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Negara Indonesia merupakan negara dengan jumlah penderita patah tulang tertinggi di Asia Tenggara sebanyak 1,3 juta jiwa dari 238 juta jiwa penduduk di Indonesia (Wrongdiagnosis, 2011). Banyaknya penderita patah tulang mengindikasikan kebutuhan akan implan semakin meningkat. Implan didesain sebagai material yang biodegradable, resistivitas korosi yang baik dan dapat beradaptasi di lingkungan fisiologis. Pada kondisi biologis itu, bahan *biodegradable* ini benar-benar larut untuk membantu jaringan sembuh tanpa residu implan. Dengan terjadinya *dissolution* ini, oksida tidak beracun akan membentuk ekskresi yang tidak berbahaya dalam urin. Oleh karena itu, komponen utama dari bahan-bahan yang dapat terbiodegradasi adalah unsur-unsur logam yang dapat dimetabolisme oleh tubuh manusia dan menunjukkan tingkat degradasi yang sesuai dalam tubuh manusia.

Bahan yang dapat terurai secara alami dapat diklasifikasikan sebagai logam murni, logam paduan dan komposit matriks logam (MMC). Matriks logam komposit sebagai bahan *biodegradable* menunjukkan sifat-sifat seperti kekuatan tarik, kekuatan luluh dan modulus young, serta laju degradasi yang baik.

Magnesium adalah logam yang tergolong ringan dengan densitas $1,74 \text{ g/cm}^3$. Modulus elastisitasnya adalah 45 Gpa yang mendekati tulang manusia yaitu 10-40 Gpa.. Magnesium sangat bermanfaat untuk tubuh manusia, dimana ion Mg^{2+} adalah komposisi yang diperlukan dalam jumlah yang besar untuk digunakan sebagai reaksi metabolisme dan mekanisme biologis. Magnesium memiliki laju degradasi rendah pada lingkungan cair sehingga cocok untuk diaplikasikan sebagai biomaterial. Namun sifat kelarutan yang tinggi juga menjadi kelemahan untuk magnesium murni, dimana dapat menimbulkan laju degradasi

yang cepat dalam pH fisiologis yaitu 7,4-7,6 dan di lingkungan fisiologis klorida tinggi, sehingga sifat mekanik menurun sebelum penyembuhan dan pertumbuhan jaringan baru. Karena itu memadukan magnesium dengan unsur-unsur lain, diharapkan nantinya menjadi material implan yang tidak beracun dan biokompatibilitas yang baik, mampu digunakan pada bagian-bagian yang sering kena beban dan mampu bertahan sampai 12-18 minggu sampai jaringan tulang sembuh dan tumbuh. (Sofyan, 2013)

Paduan magnesium yang banyak digunakan dalam aplikasi biomedis adalah Mg-Sn, Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Si, Mg-Sr, dan Mg-Zr yang tidak beracun dalam lingkungan fisiologis. Untuk aplikasi ortopedi, logam magnesium telah dicapai untuk meningkatkan kekuatan tulang ketika ditanamkan. Logam magnesium dapat digunakan untuk berbagai jenis *fascination devices* untuk operasi ortopedi, seperti pelat, sekrup, dan pengencang. (Bommala, 2018)

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) adalah metode *surface treatment* yang digunakan untuk membentuk pelapis keramik yang relatif tebal pada logam di mana pelapisan dikembangkan dari substrat dan elektrolit. Pelapisan dibentuk di bawah tegangan tinggi. Lapisan ini memberikan kekerasan tinggi, dapat digunakan pada suhu tinggi, dan proses pelapisan ramah lingkungan. Komposisi elektrolit, parameter listrik, dan bahan substrat semuanya memengaruhi morfologi, struktur, dan laju degradasi permukaan lapisan. (White, 2013)

Alternatif yang banyak digunakan adalah dengan menggunakan *hydroxyapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (HA) adalah kalsium fosfat yang membentuk sekitar 70% berat tulang manusia. *Hydroxyapatite* adalah mineral alami yang memiliki sifat biologis yang sangat baik. Ketika diproduksi secara sintetis, ia dapat meningkatkan bioaktivitas dan meningkatkan koneksi dengan jaringan tulang. Saat ini memproduksi HA sintetis dengan karakteristik yang mirip dengan tulang manusia, termasuk

bioaktivitas dan biokompatibilitas, yang dapat digunakan dalam aplikasi biomedis. (Antonio, 2017)

Menurut (Suryadi, 2011) semakin besar rasio Ca/P maka sifat mekaniknya meningkat. Rasio perbandingan mencapai maksimum pada $\text{Ca/P} = 1,67$. Sifat mekanik akan turun apabila rasio $\text{Ca/P} > 1,67$ atau $\text{Ca/P} < 1,67$. Karakteristik *hydroxyapatite* dipengaruhi beberapa faktor seperti ukuran kristal, derajat kristalinitas, suhu, tekanan, dan porositas. Contoh dibidang medis yang menggunakan hidroksiapatit salah satunya adalah sebagai pelapis pada logam agar dapat meningkatkan sifat *biocompatible* dan memberikan sifat keras ke jaringan tulang (Sarbjit, 2013).

Adapun *paper review* ini membahas tentang pengaruh variasi konsentrasi *hydroxyapatite* pada proses pelapisan magnesium dengan metode *Plasma Electrolytic Oxidation* terhadap morfologi dan laju degradasi.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah yang dibahas dalam *paper review* ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap morfologi lapisan oksida pada proses PEO paduan magnesium?
2. Bagaimana pengaruh penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap laju degradasi lapisan oksida pada proses PEO paduan magnesium?

1.3 Batasan Masalah

Agar hasil yang dicapai sesuai dengan yang diharapkan serta tidak menyimpang dari permasalahan yang ditinjau, maka perlu adanya suatu batasan masalah. Pada *paper review* ini, batasan masalahnya adalah waktu oksidasi, voltase, dan elektrolit yang digunakan tidak menjadi pokok bahasan.

1.4 Tujuan *Paper Review*

Adapun tujuan dari *paper review* ini adalah sebagai berikut:

1. Menganalisis pengaruh penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap morfologi lapisan oksida pada proses PEO paduan magnesium.
2. Menganalisis pengaruh penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap laju degradasi lapisan oksida pada proses PEO paduan magnesium.

1.5 Manfaat *Paper Review*

Manfaat dari *paper review* adalah sebagai referensi untuk metode pelapisan *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO) pada paduan magnesium sebagai aplikasi *implant* dengan penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* untuk meningkatkan permukaan yang homogen dan laju degradasinya.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Implant*

Pembedahan ortopedi akhir-akhir ini sangat tergantung pada pengembangan biomaterial yang digunakan. Biomaterial berkontribusi signifikan terhadap proses penyembuhan manusia. Tubuh manusia yang rentan terhadap cedera menyakitkan dan melumpuhkan seperti *sprain*, dislokasi, dan fraktur. Fraktur merupakan patah pada tulang dikarenakan kekuatan yang didapat melebihi kekuatan jaringan pada tulang. Resiko patah tulang dipengaruhi oleh usia, jenis kelamin, dan kekuatan tulang.

Biomaterial ortopedi dapat ditanamkan ke dalam atau di dekat fraktur tulang untuk penyembuhan, mengkompensasi kekurangan, dan kehilangan jaringan tulang. Ujung-ujung tulang yang patah dipasang pada tempatnya dengan pin logam yang terhubung ke kerangka eksternal; setelah fraktur sembuh, pin dan bingkai dilepas. Dalam kasus lain, operasi dilakukan untuk membuka lokasi cedera dan mengikat potongan tulang dengan sekrup logam, paku, pelat, batang atau kabel. Implan ini umumnya tertinggal di dalam tubuh bahkan setelah tulang telah sembuh yang dapat menyebabkan infeksi yang disebabkan oleh degradasi implan di lingkungan fisiologis. Maka dari itu pengembangan implan ortopedi memperhatikan laju degradasi yang baik dan adaptasi terhadap lingkungan biologis. Selain itu, bahan implan harus memiliki kekuatan mekanik yang cukup untuk menahan berbagai kekuatan biomekanik. Sifat mekanis untuk bahan implan adalah kekuatan, modulus elastis dan kekuatan tarik untuk aplikasi bantalan beban. Sifat-sifat lain yang diharapkan pada material implan adalah ringan, ketahanan aus yang baik dan osseointegrasi.

Dalam operasi penggantian sendi, prasyarat untuk keberhasilan klinis adalah osseointegrasi implan tulang yang baik dan cepat. Osseointegrasi didefinisikan sebagai kontak yang mengintervensi, tanpa interposisi jaringan non tulang, antara

tulang yang direnovasi secara normal dan sebuah implan yang dapat menanggung distribusi beban dari implan ke dan di dalam jaringan tulang. Area kontak antara permukaan implan dan tulang disebut antarmuka implan tulang. Ini adalah area tempat pertumbuhan tulang terjadi.

Pertumbuhan tulang dapat didefinisikan sebagai pembentukan jaringan tulang di dalam permukaan berpori implan. Pertumbuhan tulang yang ideal harus mengarah ke osseointegrasi yang menyediakan fiasasi implan awal dengan stabilitas jangka panjang prosthesis. Proses osseointegrasi mekanisme dimana komponen non-vital dapat dimasukkan ke tulang hidup dan yang bertahan di bawah semua kondisi dalam tubuh. Jadi, sebuah implan dianggap sebagai osseointegrasi saat tidak ada gerakan relatif progresif antara implan dan tulang yang dengannya ini memiliki kontak langsung. Daya tahan prosthesis sendi jangka panjang sangat tergantung pada tulang implan yang memadai dapat dilakukan dengan memakai osteolisis. Osteolisis adalah respons inflamasi kronis oleh partikel di antarmuka *bone implant* dan beragam jenis sel, neutrofil, limfosit, dan yang paling penting adalah osteoklas, yang merupakan sel-sel resorpsi utama. (Triantafillopoulos, 2013)

Eksplorasi dalam bahan biodegradable diperlukan untuk meningkatkan kinerja, untuk meningkatkan fungsi, memberikan senyawa bioaktif dan mencapai tujuan regenerasi jaringan. Ada terutama tiga jenis bahan implan biologis: bahan logam, bahan keramik dan bahan polimer. Karena kekuatan mekanik, bahan logam telah banyak digunakan dalam aplikasi ortopedi yang umum digunakan adalah: stainless steel, paduan kobalt-kromium dan paduan titanium dan lain-lain.

Kelemahan terbesar adalah non-degradabilitas bahan-bahan ini di lingkungan tubuh yang menuntut prosedur bedah sekunder untuk pengangkatan implan setelah tulang sembuh. Salah satu bahan yang memenuhi persyaratan ini adalah Mg dan paduannya. Pada 1930-an, paduan magnesium telah ditemukan biodegradable dalam tubuh manusia. Dibandingkan dengan bahan polimer

biodegradable, paduan magnesium memiliki kompatibilitas mekanik yang baik dan dapat memberikan stabilitas. Modulus dan kepadatan mendekati tulang manusia. Magnesium juga lebih ringan dari logam medis lainnya. Tapi sulit diproses dan laju degradasi cepat. Syarat untuk pengembangan biomaterial ortopedi dalam hal biokompatibilitas, karakteristik mekanik, kemudahan pemrosesan dan faktor biaya. (Radha, 2017)

Dalam semua aplikasi *Smart implants*, implan adalah kendaraan yang membawa teknologi diagnostik ke dalam tubuh. Karena ukuran fisik yang relatif besar dari banyak implan ortopedi, bulk memberikan peluang untuk simbiosis antara teknologi implan dan penginderaan. Implan yang berukuran besar secara fisik menyediakan sarana untuk menggabungkan sensor, elektronik pengkondisi sinyal dan telemetri ke dalam implan itu sendiri atau pada permukaannya. (Ledet, 2018). Pada Gambar 2.1 merupakan contoh pemasangan implan pada tulang yang fraktur.



Gambar 2.1 Pemasangan implan pada tulang manusia (Sioros, 2010)

2.2 Tulang Manusia

Kerangka tulang manusia dewasa terdiri atas 206 segmen tulang yang berpasangan satu dengan yang lain. Kerangka tulang pada bayi melebihi 206 segmen karena dulunya belum mengalami penyatuan satu sama lain (Tortora dan Derrickson, 2011). Kerangka aksial terdiri atas 80 segmen tulang yaitu tulang kepala, tulang leher, dan tulang batang tubuh. Kerangka apendikular merupakan kerangka tambahan yang terdiri dari tulang ekstremitas atas dan bawah dengan total keseluruhan 126 segmen. (Moore, 2002).

Tulang adalah jaringan hidup dengan struktur yang dapat berubah apabila mendapat tekanan dari luar. Tulang terdiri atas sel-sel, jaringan, dan matriks. Tulang memiliki sifat keras karena matriksnya mengalami kalsifikasi dan derajat elastisitas tertentu (Snell, 2012).

2.2.1 Klasifikasi Tulang

Berdasarkan bentuknya tulang terbagi menjadi:

1. Tulang Panjang

Tulang ini memiliki panjang yang lebih besar daripada lebarnya. Tulang ini mempunyai bentuk tubular, diafisis dan epifisis. Corpus mempunyai cavitas medullaris pada bagian tengah yang berisi sumsum tulang. Pada bagian luar korpus terdiri atas tulang kompakta. Selama masa pertumbuhan, diafisis dan epifisis dipisahkan oleh kartilago epifisis. Tulang panjang dapat ditemukan pada tulang femur, humerus, ossa metacarpi, ossa metatarsal, dan phalanges. Histologi pada tulang panjang diilustrasikan seperti pada Gambar 2.2.

2. Tulang Pendek

Tulang pendek dapat ditemukan pada tangan dan kaki. Tulang ini terdiri dari tulang spongiosa yang dikelilingi dengan selaput tipis tulang kompakta. Tulang pendek diliputi dengan periosteum dan faciesarticularis diliputi dengan kartilago

3. Tulang Pipih

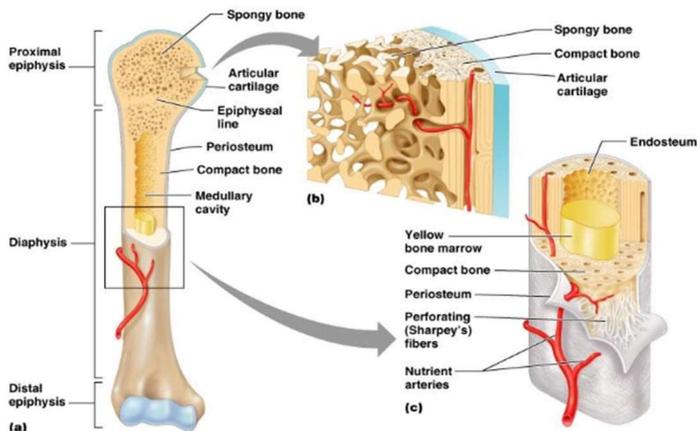
Tulang pipih memiliki lapisan tipis tulang kompakta yang disebut tabula. Tabula dipisahkan oleh sekaput tipis tulang spongiosa yang disebut diploe. Tulang pipih dapat ditemukan pada tempurung kepala seperti os frontaledan dan os parietale.

4. Tulang Iregular

Tulang iregular adalah tulang yang tidak termasuk dalam kelompok yang telah disebutkan. Contoh tulang iregular adalah tulang tengkorak, vertebrae, dan os coxae. Tulang iregular tersusun atas lapisan tipis tulang kompakta pada bagian luar dan tulang spongiosa pada bagian dalam.

5. Tulang Sesamoid

Tulang sesamoid adalah tulang kecil yang dapat ditemukan pada tendo tertentu, tempat pergeseran tendo pada permukaan tulang. Tulang sesamoid terlapisi oleh kartilago. Tulang sesamoid yang terbesar adalah patella. Contoh tulang sesamoid yang dapat ditemukan pada tendo adlaah musculus felxor pollicis brevis dan musculus flexor hallucis brevis. Tulang sesamoid berfungsi sebagai mengubha arah tarikan tendo dan mengurangi gesekan pada tendo. (Snell, 2012)



Gambar 2.2 Histologi Tulang Panjang (Tortora dan Derrickson, 2011)

2.2.2 Fungsi Tulang

Fungsi tulang adalah sebagai berikut

1. Menopang Tubuh

Kerangka tulang dapat memberikan bentuk pada tubuh, menopang jaringan lunak, dan sebagai titik perlekatan tendon dari sebagian besar otot.

2. Memproteksi

Kerangka dapat melindungi organ dalam tubuh yang sangat penting untuk keberlangsungan hidup. Contohnya otak yang dilindungi oleh tulang cranial, vebrebrae yang melindungi sistem sarap, dan tulang costa yang dapat melindungi jantung dan paru-paru.

3. Mendasari Gerakan

Sebagian besar dari otot melekat pada tulang. Ketika otot berkontraksi otomatis otot akan menarik tulang untuk bergerak.

4. Homeostasis Mineral

Jaringan tulang menyimpan kalsium dan fosfat yang berpengaruh untuk menguatkan tulang. Jaringan tulang terdiri atas 99% kalsium dalam tubuh. Kalsium dilepaskan dari tulang untuk menyeimbangkan kekurangan keseimbangan mineral dan memenuhi kebutuhan tubuh (Tortora dan Derrickson, 2011).

2.3 Patah Tulang

Patah tulang atau fraktur merupakan rusaknya struktur tulang rawan yang disebabkan oleh trauma dan non trauma. Fraktur bisa berbentuk retak, terpisahkan korteks, dan fragmen tulang terpisah. Tulang manusia relatif rapuh, namun tetap memiliki kekuatan dan kelenturan untuk menahan beban tekanan (Solomonetal, 2010).

Secara klinis fraktur dibagi menjadi dua, yaitu fraktur terbuka dan fraktur tertutup. Fraktur terbuka dibagi menjadi 3 yang ditentukan oleh berat ataupun ringannya luka dan fraktur yang terjadi dijelaskan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Derajat fraktur terbuka (Sjamsuhidajat, 2010)

| Derajat | Luka | Fraktur |
|---------|---|---|
| I | Luka < 1cm, jaringan tidak relatif bersih | Sederhana, dislokasi pada fragmen minimal |
| II | Luka > 1 cm, tidak ada kerusakan jaringan yang hebat, ada kontaminasi | Dislokasi pada fragmen terlihat jelas |
| III | Luka yang besar, hilangnya jaringan disekitar, dan kontaminasi hebat | Fragmen tulang ada yang hilang |

Fraktur dengan alasan praktis dibagi menjadi beberapa kelompok, yaitu:

1. *Complete Fractures*

Tulang terlihat terbagi menjadi dua atau lebih fragmen. Fraktur ini dapat dilihat dengan radiologi untuk memprediksi tindakan yang akan dilakukan. Fraktur transversal, fragmen tetap pada tempatnya. Fraktur oblik atau spiral terjadi pergeseran tulang. Fraktur segmental merupakan fraktur yang membagi tulang menjadi 3 bagian fragmen. Fraktur impaksi terjadi saling tumpang tindih dan garis fraktur tidak jelas. Fraktur kominitif terdapat lebih dari 2 fragmen (Solomon et al., 2010).

2. *Incomplete Fractures*

Pada fraktur ini, tulang tidak terbagi seutuhnya dan terdapat kontinuitas. Fraktur *buckle* adalah fraktur yang hampir tidak terlihat. Fraktur *greenstick* adalah tulang melengkung seperti ranting yang retak. Kondisi ini dapat ditemukan pada anak-anak yang tulangnya lebih elastis. Fraktur kompresi adalah tulang spongiosa tertekan. Variasi fraktur tulang seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.3 (Solomon et al., 2010)



Gambar 2.3 Variasi fraktur tulang sempurna: (a) transversal (b) segmental dan (c) spiral; fraktur dan fraktur tidak sempurna: (d) *buckle* dan (e,f) *greenstick* (Solomon, 2010).

Menurut (Mansjoer, 2010) derajat fraktur tertutup dapat diklasifikasikan berdasarkan keadaan jaringan lunak pada luka, yaitu:

1. Derajat 0: fraktur biasa dengan sedikit atau tanpa kerusakan jaringan lunak disekitarnya.
2. Derajat 1: fraktur dengan kerusakan dangkal dan memar pada kulit.
3. Derajat 2: fraktur yang lebih berat dapat menyebabkan pembengkakan.
4. Derajat 3: fraktur berat dengan kerusakan jaringan lunak dan menyebabkan sindroma *kompartment*.

Derajat fraktur terbuka terbagi menjadi tiga derajat berdasarkan keadaan jaringan lunak disekitar luka, yaitu:

1. Derajat 1: luka < 2 cm dan dislokasi fragmen sedikit.
2. Derajat 2: luka > 2 cm dan dislokasi fragmen jelas.
3. Derajat 3: luka lebih lebar, kerusakan hebat dan hilangnya jaringan disekitar luka.

2.4 *Biodegradable*

Bioimplant adalah protesis yang dibuat untuk mengatur fungsi fisiologis dan *bioceramics* merupakan salah satu klasifikasi

bioimplant berdasarkan jenis material. Klasifikasi biomaterial termasuk kristal tunggal, polikristal, gelas, gelas-keramik, polimer dan komposit. Tipe dari interaksi dan mekanisme perlekatan jaringan pada antarmuka implan didasarkan pada sifatnya. Jenis implan jaringan dianggap (1) biotoksik jika jaringan di sekitarnya mati; (2) bioinert jika tidak beracun dan tidak aktif secara biologis; (3) bioaktif jika nontoksik dan aktif secara biologis; dan (4) *bioresorbable* / *biodegradable* jika tidak beracun dan melarutkan dirinya sendiri untuk menggantikan jaringan di sekitarnya. Sifat Sifat dasar implan dijelaskan pada Tabel 2.2 (Prakasam, 2017)

Bentuk *bioceramics* tersedia dalam bentuk padat, berpori, bimodal, dan amorf. Untuk menghindari komplikasi keramik yang bioinert, lapisan bioaktif hidroksiapatit (HAp) digunakan. *Bioceramics resorbable* dirancang untuk secara bertahap menurun dalam kerangka waktu yang diikuti oleh penggantian jaringan alami. Beberapa komplikasi yang berkaitan dengan *bioceramics resorbable* adalah menjaga kekuatan dan stabilitas untuk seumur hidupnya sampai degradasi total, laju resorpsi dan perubahan komposisi dalam tubuh. Keramik bioaktif yang ideal harus biokompatibel, osteokonduktif, osteoinduktif, memungkinkan angiogenesis, dapat terurai secara hayati, tidak beracun, dan memiliki fleksibilitas untuk membentuk berbagai bentuk. *Bioceramics* berbasis kalsium fosfat (CaP) dengan komponen mineral mirip dengan tulang alami adalah bahan yang sangat terkenal yang digunakan untuk aplikasi rekayasa jaringan seperti *Scaffolds*.

Material yang dapat terurai secara hayati, terlepas dari bentuknya, diperkirakan akan mengalami degradasi secara progresif selama periode waktu untuk membantu sebagai perancah atau untuk proses penyembuhan. Logam yang kaku dan memiliki kekuatan mekanik yang tinggi dibandingkan dengan polimernya, karena itu logam yang pertama biasanya dipilih untuk aplikasi medis. Magnesium dan besi berbasis paduan

biodegradable diharapkan menurun dengan metabolisme pada tingkat degradasi yang sesuai di dalam manusia tubuh.

Tabel 2.2 Sifat dasar *degradable implant materials* (Rahim, 2018)

| Material Implan | Kecepatan Degradasi | Karakteristik Fisik dan Laju Degradasi | <i>Biological Effect</i> |
|-----------------------|---|---|---|
| Polimer organik | <i>adjustable</i> | Fleksibel namun kebanyakan terlalu lemah untuk bantalan beban; Pembengkakan implan di lingkungan lembab; <i>X-ray transparent</i> | <i>Inflammatory acidic hydrolysis products</i> |
| Besi | Sangat lambat, terdegradasi seluruhnya memerlukan beberapa tahun | Kokoh; <i>irregular corrosion</i> | <i>inflammatory iron hydroxide particles in various tissues</i> |
| Zinc | Lambat, <i>life-time</i> jauh melebihi proses penyembuhan yang diharapkan | <i>Suboptimal strength</i> | <i>Non-inflammatory</i> |
| Magnesium | Cepat, kegagalan implan sebelum proses penyembuhan selesai | Kekuatan cukup, <i>compliance</i> dapat disesuaikan, <i>irregular pitting</i> | <i>Non-inflammatory</i> |
| <i>Surgical Steel</i> | <i>inert</i> | Kokoh, cocok untuk bantalan beban | <i>Non-inflammatory, inert</i> |
| Titanium | <i>inert</i> | Kokoh, sangat cocok untuk bantalan beban | <i>Non-inflammatory, lapisan oksida yang cocok pada tulang</i> |

Paduan *Porous Mg* terdegradasi dengan cepat *in vivo*. Karakteristik utama yang dipertimbangkan untuk implan logam berpori adalah porositas, ukuran pori dan interkoneksi pori untuk memenuhi replikasi implan mirip manusia alami. Bantuan

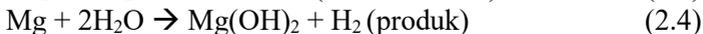
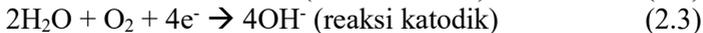
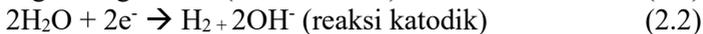
porositas lebih tinggi pada angiogenesis. Tulang terdiri dari dua yang berbeda bentuk: satu berpori (tulang *cancellous*) dan yang padat (tulang kortikal). Tulang *Cancellous* mengandung *hemocytoblasts*, *proerythroblast* dan sumsum tulang. Tulang *Cancellous* memiliki *Youngs* yang lebih rendah modulus dan lebih elastis dibandingkan dengan tulang kortikal. Struktur berpori terdiri dari ukuran pori dalam kisaran 200-500 μm , dan tulang *Cancellous* merupakan 30-90% dari porositas. Porositas konten berubah tergantung pada beban, usia dan kondisi kesehatan tulang. Tulang kortikal adalah lapisan luar dari tulang yang membantu dalam menyediakan bentuk tulang. Delapan puluh persen dari kerangka itu terdiri dari tulang kortikal. Tulang kortikal menumpuk osteon atau sistem Haversian dalam bentuk lamella interstitial. Dalam kasus kehilangan tulang, pencangkokan tulang digunakan, dan solusi dipilih berdasarkan pada sifat-sifat biomekanik yang diperlukan, komposisi kimia, massa tulang, dan ukuran cacat. Sifat Sifat dasar implan dijelaskan pada Tabel 2.2 (Prakasam, 2017)

2.5 Magnesium

Magnesium adalah logam yang ringan dengan kepadatan 1,74 g/cm^3 , memiliki rasio kekuatan dan berat yang tinggi, konduktif secara termal, dan dapat dengan mudah dicor. Kecenderungan magnesium untuk terdegradasi dan modulus elastisitasnya yang rendah mencegah penggunaannya yang berkelanjutan dalam berbagai aplikasi. Namun, justru karakteristik ini, bersama dengan kepadatan relatif rendah, yang menyarankan Mg untuk aplikasi sebagai biomaterial logam yang dapat terdegradasi untuk aplikasi ortopedi. Penggunaan magnesium memungkinkan produksi implan ringan dengan modulus elastis lebih banyak sebanding dengan tulang, daripada bahan logam yang biasa digunakan seperti paduan titanium dan baja tahan karat (Tulang: 3-20 Gpa, Mg: 41-45 Gpa, paduan Ti: 110–117 GPa, Baja Stainless: 189–205 GPa). (Walker, 2014)

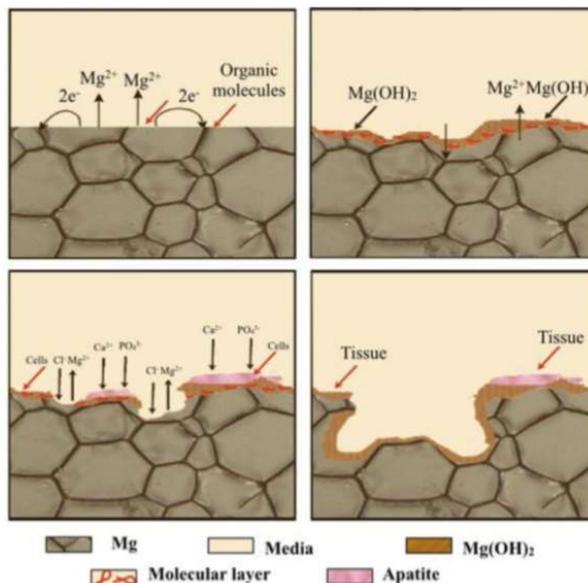
Magnesium sangat bermanfaat untuk tubuh manusia, dimana ion Mg^{2+} adalah komposisi yang dibutuhkan tubuh dalam jumlah yang besar untuk reaksi metabolisme. Magnesium memiliki laju degradasi rendah pada lingkungan cair sehingga cocok untuk diaplikasikan sebagai biomaterial. Namun sifat kelarutan yang tinggi juga menjadi kelemahan untuk magnesium murni, dimana dapat menimbulkan laju degradasi yang cepat dalam pH fisiologis yaitu 7,4-7,6 dan di lingkungan fisiologis klorida tinggi, sehingga sifat mekanik menurun sebelum penyembuhan dan pertumbuhan jaringan baru. Karena itu memadukan magnesium dengan unsur-unsur lain, diharapkan nantinya menjadi material implan yang tidak beracun dan biokompatibilitas yang baik, mampu digunakan pada bagian-bagian yang sering kena beban dan mampu bertahan sampai 12-18 minggu sampai jaringan tulang sembuh dan tumbuh. (Sofyan, 2013)

Reaksi berikut merupakan mekanisme laju degradasi yang terjadi ketika magnesium berada di lingkungan biologis (Zhang, 2014)



Dapat diidentifikasi oleh reaksi keseluruhan, hasil korosi magnesium adalah produksi magnesium hidroksida dan gas hidrogen. Dalam kondisi lingkungan standar, lapisan hidroksida yang terbentuk pada permukaan material agak protektif terhadap korosi. Namun, dengan paparan konsentrasi klorida yang tinggi seperti yang terlihat di lingkungan fisiologis, $Mg(OH)_2$ bereaksi dengan ion klorida untuk menghasilkan $MgCl_2$, yang sangat larut. Ini mendorong pembubaran cepat substrat Mg, dengan produksi berikutnya dari gas hidrogen dan ion hidroksida. Ada dua jenis korosi utama yang dapat mempengaruhi paduan Mg dan Mg di lingkungan fisiologis. Untuk bahan fase tunggal korosi biasanya

terlokalisasi, yang menghasilkan pembentukan lubang pada permukaan material. Kehadiran fase sekunder karena pengotor atau komponen paduan menghasilkan korosi galvanik karena fase sekunder bertindak sebagai katoda lokal juga mengakibatkan korosi terlokalisasi. Degradasi adalah faktor penting dalam penggunaan Mg sebagai biomaterial, karena area luas korosi lokal cenderung mengakibatkan kegagalan mekanik implan pada titik-titik tertentu. Selain itu, karena mekanisme magnesium yang terdegradasi terlalu cepat dapat mengakibatkan produksi gas hidrogen dalam lingkungan implan, dan peningkatan pH lokal, yang keduanya dapat memiliki efek yang signifikan pada jaringan di sekitarnya. Masalah inilah yang cenderung menjadikan perilaku degradasi bahan berbasis Mg sebagai salah satu faktor utama yang mempengaruhi keberhasilannya sebagai biomaterial ortopedi. (Walker, 2014)



Gambar 2.4 Mekanisme degradasi magnesium secara *in vivo* (Zhang, 2014)

Paduan magnesium adalah material yang mampu luruh sehingga perkembangannya sebagai biomaterial sangat pesat. Magnesium merupakan material yang secara alami dibutuhkan dalam tubuh manusia dan digunakan untuk pertumbuhan tulang darah. Namun kelemahan magnesium adalah laju degradasinya sangat tinggi sehingga perlu pengontrolannya agar sesuai dengan pertumbuhan jaringan baru.

Faktor-faktor yang menjadi pertimbangan magnesium, sebagai biomaterial adalah

1. Produk degradasi magnesium yang terjadi dalam tubuh tidak memberikan efek yang berbahaya bahkan diperlukan untuk metabolisme tubuh dan mekanisme biologis.
2. Karakteristik degradasi paduan magnesium adalah bahwa paduan ini terdegradasi hanya dibagian yang terkena cairan.
3. Pengaruh temperatur tubuh sekitar 37°C adalah temperatur yang cocok untuk paduan magnesium sehingga degradasi magnesium mudah untuk dikontrol
4. Pengaruh protein dalam larutan tubuh dapat juga mengontrol degradasi paduan Mg.

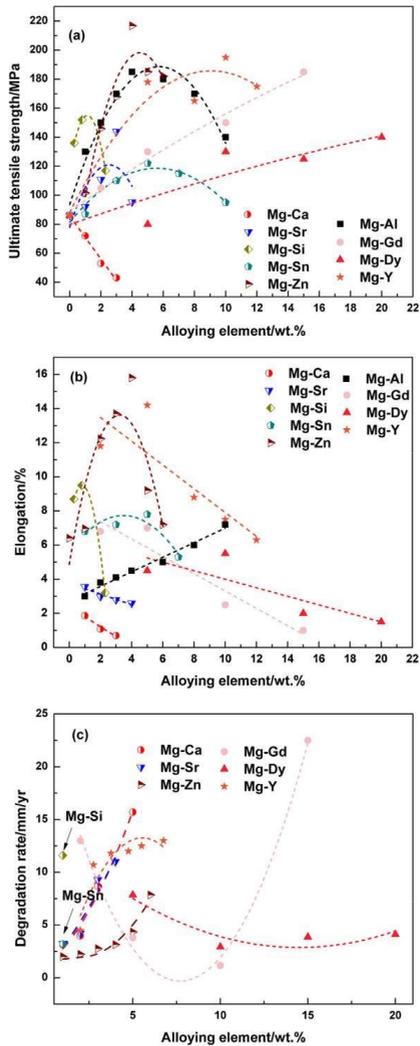
Magnesium pertama sekali diperkenalkan sebagai biomaterial ortopedik pada tahun 1907. Lambotte membuktikan bahwa logam magnesium digunakan pada tulang kaki bagian bawah. Namun penggunaan logam magnesium tersebut terkorosi dengan cepat dalam *in vivo*, dimana hanya dalam waktu 8 hari setelah pembedahan ditemukan sejumlah gas dibawah kulit. Mekanisme degradasi magnesium secara *in vivo* dijelaskan pada Gambar 2.4. Salah satu usaha memperbaiki laju degradasi magnesium adalah penambahan unsur paduan. (Sofyan, 2013)

2.5.1 Magnesium-Aluminium (Mg-Al)

Aluminium adalah unsur paduan yang dalam magnesium dapat memberikan *solid strengthening*. Paduan Mg-Al yang telah banyak digunakan sebagai biomaterial, antara lain AZ91 (Mg-9Al-1Zn) dan AZ31 (Mg-3Al-1Zn) yang mengandung Zinc

sebagai unsur tambahannya. Paduan tersebut memiliki kekuatan yang baik sebagai material implan, namun ion Al^{3+} yang dapat biokompatibilitas. Hal yang sama juga dilaporkan oleh Znamenski dan Bride (1945) bahwa paduan magnesium dan aluminium adalah paduan yang dapat menginisiasi pertumbuhan tulang, namun paduan ini terkorosi sangat cepat sehingga tidak memberi kesempatan jaringan baru untuk tumbuh sebagai pengganti tulang yang patah. (Sofyan, 2013)

Aluminium (Al) adalah elemen paduan yang paling umum digunakan untuk paduan Mg dengan kelarutan maksimum 12,7% berat dalam Mg. Beberapa sistem paduan berbasis Mg-Al telah dikembangkan untuk aplikasi industri, seperti sistem paduan AZ dan AM, dan biasanya digunakan sebagai model material untuk mempelajari mekanisme korosi paduan Mg. Seperti yang dirangkum dalam Gambar 2.5, meningkatkan jumlah Al hingga 6% berat meningkatkan UTS dari paduan biner Mg-Al tetapi jumlah yang lebih tinggi mengurangi kekuatan paduan. *Elongation* paduan meningkat dengan meningkatnya Al. Selain itu, keberadaan Al meningkatkan ketahanan korosi paduan Mg dengan membentuk film Al_2O_3 pada permukaan paduan. Wen et.al menunjukkan bahwa laju degradasi paduan AZ31, AZ61, dan AZ91D relatif tinggi (3-8 mm/tahun) dalam periode perendaman 24 jam pertama dalam SBF dan melambat dengan periode perendaman yang lama hingga 24 hari. dalam urutan AZ91D (1,23 mm/tahun) < AZ61 (1,32 mm/tahun) < AZ31 (2 mm/tahun). Dalam kondisi *in vitro* ini, paduan AZ91D menunjukkan morfologi yang relatif seragam dengan beberapa porositas dengan kedalaman yang kecil, sementara porositas dengan kedalaman yang besar terlihat pada permukaan AZ31 dan AZ61. Sebaliknya, porositas dengan kedalaman yang besar diamati pada AZ91D ketika ditanamkan *in vivo*. Namun, mengingat neuro-toksitas elemen Al, paduan berbasis Mg-Al tidak direkomendasikan untuk aplikasi biomedis pada manusia. (Zheng, 2014)



Gambar 2.5 Ringkasan (a) *ultimate tensile strength* (b) *elongation* (c) *degradation rate* untuk Mg-X (Zheng, 2014)

2.5.2 Magnesium-Mangan (Mg-Mn)

Unsur mangan (Mn) dalam magnesium terutama digunakan untuk meningkatkan keuletan dan sebagai pembentukan fasa intermetalik Al-Mn dalam paduan magnesium berisi Al. Fasa ini dapat mengikat besi (Fe) dan dapat digunakan untuk mengontrol korosi pada paduan magnesium. Paduan Mg-Mn telah banyak digunakan sebagai material implan, unsur mangan dalam magnesium bukan untuk meningkatkan sifat mekanik, namun lebih kepada peningkatan ketahanan korosi dengan mengubah Fe atau unsur lainnya menjadi intermetalik yang tidak berbahaya. Namun, keberadaan Mn di dalam darah perlu dikontrol karena dengan konsentrasi tinggi unsur tersebut menyebabkan keracunan. Komposisi paduan yang tepat dapat juga memperbaiki ketahanan korosi, sifat mekanik dan mempermudah proses manufaktur. Hal ini ditunjukkan oleh (Shaw, 2003) bahwa penambahan unsur seng dan mangan dalam paduan Mg-Al dapat meningkatkan ketahanan korosi dan memperbaiki sifat-sifat mekanik. (Zheng, 2014)

2.5.3 Magnesium-Zinc (Mg-Zn)

Zn adalah elemen paduan penting dengan kelarutan yang relatif tinggi dalam Mg (6,2% berat). Ini berkontribusi pada sifat mekanik dari paduan karena *solid strengthening solution* dan *the strengthening effect of aging*. Seperti yang dilaporkan, kekuatan tarik dan *elongation* paduan Mg-Zn secara signifikan meningkat dengan meningkatnya kandungan Zn hingga 4% berat, tetapi persentase Zn yang lebih tinggi akan menyebabkan pengurangan kedua sifat pada gambar 2.5 (a) dan (b) dan mengurangi ketahanan korosi paduan pada gambar 2.5 (c). Mengambil kedua sifat mekanik dan degradasi sebagai perhatian utama, paduan Mg-Zn dengan kandungan Zn rendah (<4 wt.%) Selanjutnya paduan dengan menambahkan elemen paduan ketiga, termasuk Ca, Mn, Sr, Y, dan Zr. Pengenalan Ca, Sr, dan Y menyempurnakan struktur mikro dan berkontribusi pada sifat mekanik dari paduan

Mg-2Zn. Penambahan Mn dan Zr secara efektif meningkatkan kekuatan paduan Mg-Zn. Misalnya, paduan Mg - 2Zn - 0.2Zr *as-cast* memperlihatkan sifat tarik yang jauh lebih tinggi (UTS = 186,9 MPa, *Elongation* = 18%) dibandingkan dengan paduan Mg-2Zn (UTS = 145,9 MPa, *Elongation* = 12,2%). Kandungan Ca, Mn, dan Sr yang rendah ditemukan memperlambat laju degradasi (Zhang et al., 2010) menemukan bahwa penambahan Ca 0,2% berat dapat mengurangi $\frac{1}{3}$ dari laju degradasi paduan Mg-4Zn dan bahwa degradasi paduan Mg-4Zn-xCa meningkat dengan meningkatnya kandungan Ca ($x = 0,2-2\%$.) (Zheng, 2014)

Witte mengkaji paduan magnesium, dengan membandingkan empat paduan. Dua paduan yang pertama berisi Al-Zn dan dua paduan yang lain berisi unsur-unsur tanah jarang. Paduan 3% Al dan 1 % Zn dikenal sebagai AZ31 dan 9% Al dan 1 % Zn dikenal sebagai AZ91 adalah dua paduan pertama. Paduan berikutnya mengandung unsur-unsur tanah jarang yang terdiri dari 4%Y dan 3% campuran unsur-unsur Nd, Ce dan Dy yang dikenal sebagai WE43. Paduan terakhir terdiri dari 4 % Li, 4% Al dan 2 % campuran tanah jarang seperti Ce, La, Nd dan Pr yang dikenal sebagai LAE442. Didapatkan bahwa paduan LAE442 terkorosi lebih lambat dibandingkan dengan AZ31, AZ91 dan WE43. Unsur-unsur tanah jarang terlokalisasi dalam lapisan korosi dan tidak terdeteksi disekitar tulang. Lapisan korosi berisi sejumlah kalsium dan fosfor. Hal ini menjelaskan bahwa penambahan unsur tanah jarang dapat memperbaiki ketahanan korosi secara signifikan. Hal yang sama juga dilakukan oleh (Muller et al., 2010) untuk menguji ketahanan korosi antara AZ31 dan LAE442 melalui proses polarisasi. Perbandingan antara paduan AZ31 dan paduan LAE442 menunjukkan bahwa LAE442 lebih tahan terhadap serangan korosi. (Sofyan, 2013)

Secara umum, peningkatan jumlah elemen yang ditambahkan Y, Dy dan Gd menghasilkan peningkatan kekuatan paduan dan *ductility* yang melemah Gambar 2.5 (a) dan (b) Laju degradasi biner Mg-Y, Mg-Dy, dan Mg-Gd semuanya tergantung pada konsentrasi masing-masing elemen paduan dengan jumlah

penambahan yang optimal adalah 2 wt%. Untuk Y 10 wt%. Untuk Dy, dan 15 wt% untuk Gd pada gambar 2.5 (c). Selain itu, paduan YS dan UTS Mg- (5–15% berat) Dy menurun setelah perlakuan T4 sementara laju degradasi melambat secara drastis (yaitu laju degradasi Mg – 5 wt.% Paduan Dy menurun dari sekitar 7,9). mm/thn hingga 0,5 mm/thn. (Zheng, 2014)

2.5.4 Magnesium-Zirconium (Mg-Zr)

Zirkonium (Zr) dikenal sebagai *grain refiner* yang kuat untuk paduan Mg. Elemen ini biasanya digunakan dalam paduan yang mengandung Zn, RE, Y, dan thorium serta tidak dapat digunakan bersama dengan Al dan Mn karena mereka membentuk senyawa yang stabil dengan Zr. Paduan Mg-Zr telah menarik perhatian karena kapasitas redaman spesifiknya yang tinggi (80%), yang dapat membantu menekan getaran yang dihasilkan selama gerakan dan tekanan pada antarmuka implan/tulang. Gu et al. menunjukkan bahwa 1% berat penambahan Zr dalam Mg menghasilkan peningkatan signifikan pada kekuatan dan keuletan logam, dan mengurangi tingkat degradasi hingga 50%. Zhou et al. membuat paduan Mg-Zr-Ca *ternary* yang menunjukkan peningkatan kekuatan tarik dan perpanjangan ketika kandungan Zr meningkat dari 0,5% menjadi 1%. Paduan Mg – 1Zr – 1Ca *as-cast* menunjukkan sekitar 125 MPa dalam kekuatan tarik dan 8% dalam *elongation* hingga gagal. Penambahan Sr dan Sn secara efektif dapat mengurangi degradasi *as-cast* Mg-Zr-Ca. Laju degradasi meningkat dengan meningkatnya Zr dan paduan Mg-1Zr-2Sr menunjukkan tingkat degradasi terendah dalam *Stimulated Body Fluid*. Secara umum, jumlah paduan elemen Zr harus lebih rendah dari 1% berat untuk magnesium. (Zheng, 2014)

2.6 Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) atau yang sering disebut juga dengan *Micro Arc Oxidation* (MAO) merupakan teknik populer untuk *surface treatment* permukaan magnesium dan paduannya. PEO berasal dari proses *anodizing*, ekonomis dan ramah lingkungan. Ini adalah proses tegangan tinggi yang secara luas digunakan untuk *surface treatment* permukaan magnesium dan paduannya. Dalam proses ini, terjadi pelepasan plasma yang mengarah ke fusi parsial film oksida dan akibatnya pembentukan lapisan oksida yang sangat adhesi pada substrat. Lapisan yang dihasilkan dengan ketahanan aus dan laju korosi yang kecil, dan stabilitas termal yang tinggi (Darband, 2017)

Dalam proses PEO, ketebalan film tipis magnesium oksida ditingkatkan dengan menerapkan potensial listrik yang cukup. *Natural film* ini tidak kompak karena rasio Pilling-Bedworth kurang dari satu. Setelah permukaan sampel ditutupi dengan film oksida non-konduktif, tegangan antara substrat dan elektrolit meningkat dan mencapai beberapa ribu volt. Peningkatan voltase berlanjut hingga pelepasan mikroskopis plasma menyebabkan kerusakan lapisan dan banyak pelepasan plasma. Pelepasan menyebabkan plasma bereaksi dengan suhu tinggi dan kondisi tekanan tinggi lalu adanya pertumbuhan lapisan oksida. Kerusakan menyebabkan pembuatan lapisan yang lebih tebal yang retak pada siklus berikutnya pada tegangan yang lebih tinggi. (Darband, 2017)

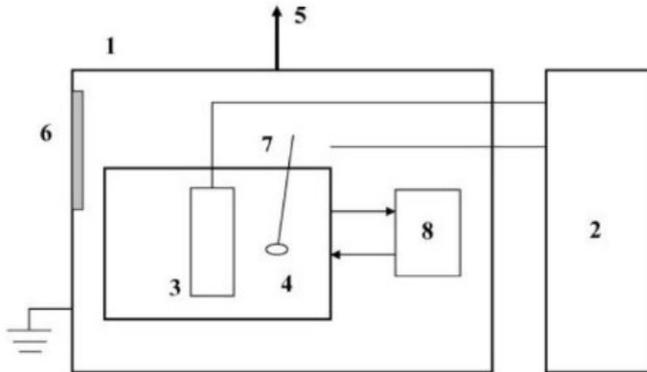
Tabel 2.3 Perbandingan *Anodizing* dan PEO (Walsh, 2009)

| Sifat | Anodizing | PEO |
|--|---------------------------|-----------------------------|
| Voltase (Volt) | 20-80 | 120-130 |
| <i>Current Density</i> (A/dm ²) | <10 | <30 |
| Elektrolit | Sulfat, kromat, fosfat | Netral/alkalin (pH=7-12) |
| Ketebalan <i>coating</i> (μm) | <10 | <200 |
| Kekerasan <i>coating</i> | Sedang | Tinggi |
| Adhesi substrat | Sedang | Sangat Tinggi |
| Kontrol Temperatur | Sangat penting | Tidak terlalu penting |
| Ketahanan korosi | Baik | Sangat baik |

Secara umum, metode *anodizing* menggunakan elektrolisis arus searah (DC) dimana benda kerja dibuat anodik dalam elektrolit asam. Metode ini umumnya menggunakan tegangan yang dikontrol secara konstan 20 – 80 Volt dengan kerapatan arus 1 – 10 A/dm². Sedangkan metode PEO biasanya dilakukan dalam kondisi tegangan tinggi yang dimasukkan ke dalam daerah pelepasan tekanan tinggi dari wilayah Faraday *anodizing* konvensional. Tegangan yang digunakan pada metode ini jauh lebih besar daripada *anodizing* konvensional dengan menggunakan power supply AC maupun DC. Teknologi pelapisan yang berasal dari metode *anodizing* konvensional untuk membentuk lapisan oksida yang stabil di permukaan logam. Secara umum perbedaan PEO dan *anodizing* dijelaskan pada Tabel 2.3 (Li, 2013)

Secara teknis, PEO dan *anodizing* memiliki tujuan yang sama, yaitu, kedua perlakuan mengoksidasi permukaan secara elektrokimia untuk melindungi logam-logam dan paduannya, seperti Al, Mg, Ti, Be, Bi, Hf, Nb, Sb, Ta, U, W, dan Zr. Logam tersebut mengacu pada sifat rektifikasi elektrolitik. Perbaikan

elektrolit adalah ketika antar logam / oksida terpolarisasi positif di hadapan air; resistansi sangat besar, disertai dengan arus kecil. Ketika terpolarisasi negatif, listrik mengalir (arus maju) dengan resistansi rendah. (Tsai, 2018). Secara ilustrasi peralatan pada metode PEO ditampilkan pada Gambar 2.6



(1) Enclosure (2) Power Supply (3) Substrat logam yang dicelupkan ke dalam larutan elektrolit (4) Tangki elektrolit yang terbuat dari *stainless steel* dan berperan sebagai katoda (5) Ventilasi asap (6) Jendela untuk melihat proses PEO (7) pencampur elektrolit (8) Sirkulasi aliran *chiller* dan *mixer*

Gambar 2.6 Peralatan yang digunakan pada metode PEO (Li, 2013)

Mekanisme pembentukan lapisan oksida pada proses PEO seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.7 diantaranya:

1. *Anodic Oxidation*

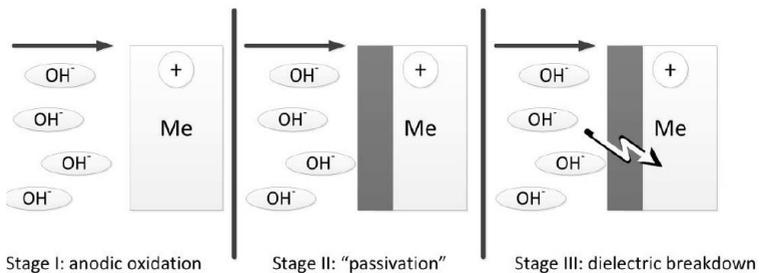
Lapisan pelindung oksida terbentuk di sekeliling logam pada batas dengan larutan elektrolit ketika awal semi-periode anodik.

2. *Passivation*

Voltase antara substrat logam dan lapisan oksida dielektrik meningkat seiring dengan meningkatnya semi-periode anodik sampai terjadinya *dielectric breakdown*.

3. *Dielectric Breakdown*

Dielectric breakdown pada lapisan oksida terjadi bersamaan dengan percikan listrik sehingga proses ini terjadi dalam model pelepasan busur mikro yang menyebabkan mikropori di lapisan oksida. Larutan elektrolit yang masih baik kualitasnya dan masuk pada mikropori di permukaan logam selama terjadi *dielectric breakdown* sehingga lapisan oksida akan tetap bertumbuh. Proses terus berlanjut selama voltase masih cukup untuk proses *dielectric breakdown* yang membuat lapisan oksida tumbuh. (Lugovskoy dan Zinigrad, 2013)



Gambar 2.7 Mekanisme Pembentukan Lapisan Oksida pada proses PEO (Lugovskoy, 2013)

2.7 Hydroxyapatite

Senyawa kalsium fosfor, terutama dalam bentuk hidroksiapatit (HAp), kalsium fosfat bifasik, dan β -trikalsium fosfat, merupakan kandidat yang menguntungkan dan aman untuk implan, karena merupakan komposisi utama tulang manusia (37,5%, Ca 25,9%, P 11,6%). Kelimpahan kalsium fosfat dapat mengaktifkan tidak hanya bioaktifitas implan, tetapi juga mempercepat proses penyembuhan luka di *body fluid environment*. (Yang, 2017)

Hydroxyapatite dapat dihasilkan dengan menggunakan bahan alami yang mengandung banyak kalsium dalam bentuk kalsium karbonat CaCO_3 . Kalsium karbonat dapat ditemukan dengan mudah di sekitar lingkungan hidup kita. Contohnya

tulang-tulang, cangkang, dan pelindung hewan yang lunak. Tulang sapi adalah salah satu bahan yang hampir mirip dengan tulang manusia. Perbandingan karakteristik fisik dan mekanik dari HAp sintetik dengan tulang dijelaskan pada Tabel 2.5 (Fitriawan et al., 2014). Substrat magnesium berlapis *hydroxyapatite* menunjukkan peningkatan ketahanan korosi dalam cairan tubuh yang disimulasikan. Selain itu, sampel magnesium berlapis *hydroxyapatite* menunjukkan peningkatan *cytocompatibility* dan mengurangi biodegradasi in vivo implant magnesium, khususnya selama 6 minggu pertama penanaman, yang sangat mendorong pertumbuhan tulang antara implan dan tulang (Tian, 2016). *Hydroxyapatite* memiliki sifat biokompatibilitas yang sangat baik pada jaringan keras seperti tulang, bioaktifitas yang merekonstruksi jaringan yang telah rusak, osterokonduktivitas tinggi, non-toksik, noninflamasi, dan sifat imunogenik. Sifat mekanik *hydroxyapatite* dapat ditunjukkan pada Tabel 2.4

Tabel 2.4 Sifat Mekanik Hidroksiapatit (Park, 2003)

| Sifat Mekanik | Nilai |
|---|--------|
| <i>Bending Strength</i> (MPa) | 147 |
| Modulus Elastis (GPa) | 40-117 |
| <i>Compressive Yield Strength</i> (MPa) | 294 |
| Kekerasan (Vickers, GPa) | 3-6 |
| <i>Poisson's Ratio</i> | 0.27 |
| Densitas (gr/cm ²) | 3.16 |
| Titik Leleh (°C) | 1227 |
| Ketahanan korosi | Baik |

Hydroxyapatite adalah kalsium fosfat yang mengandung hidroksida dan memiliki rasio Ca/P sebesar 1,67. *Hydroxyapatite* dapat digunakan sebagai pengganti tulang atau *filler* karena memiliki struktur kimia tulang. *Hydroxyapatite* dapat mendorong

pertumbuhan tulang dan mempercepat proses penyembuhan (Sari, 2012).

Fase kristal *hydroxyapatite* $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ merupakan fase kristal paling stabil diantara CaP lain. Struktur kristal *hydroxyapatite* adalah heksagonal dengan $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ dan $c = 6,881 \text{ \AA}$. Sebagai biomaterial komposit *hydroxyapatite* mempunyai tiga kelebihan sebagai material implan sebagai berikut:

1. *Hydroxyapatite* bersifat bioinert yang tidak menimbulkan racun atau menghasilkan reaksi yang bersifat racun pada tubuh.

2. *Hydroxyapatite* bersifat dapat terserap oleh jaringan pada tulang yang dapat menggantikan fungsi jaringan atau menjadi *filler* seperti komposit pada plat tulang, pengisi rongga diantara dua tulang yang patah, dan pengisi gigi yang berlubang.

3. *Hydroxyapatite* bersifat bioaktif. *Hydroxyapatite* juga salah satu material implan yang efektif dalam ortopedi karena memperbaiki bagian kerangka tubuh yang rusak.

Disamping kelebihan yang dimiliki *hydroxyapatite* terdapat juga kelemahan yaitu pori-pori yang tidak teratur dalam bentuk dan ukuran. Hal ini dapat menyebabkan porositas pada *hydroxyapatite* rendah apabila digunakan sebagai implan dengan karakteristiknya rapuh. (Sari, 2012)

Tabel 2.5 Perbandingan karakteristik fisik dan mekanik dari HA sintetik dengan Tulang (Mihoc, 2017)

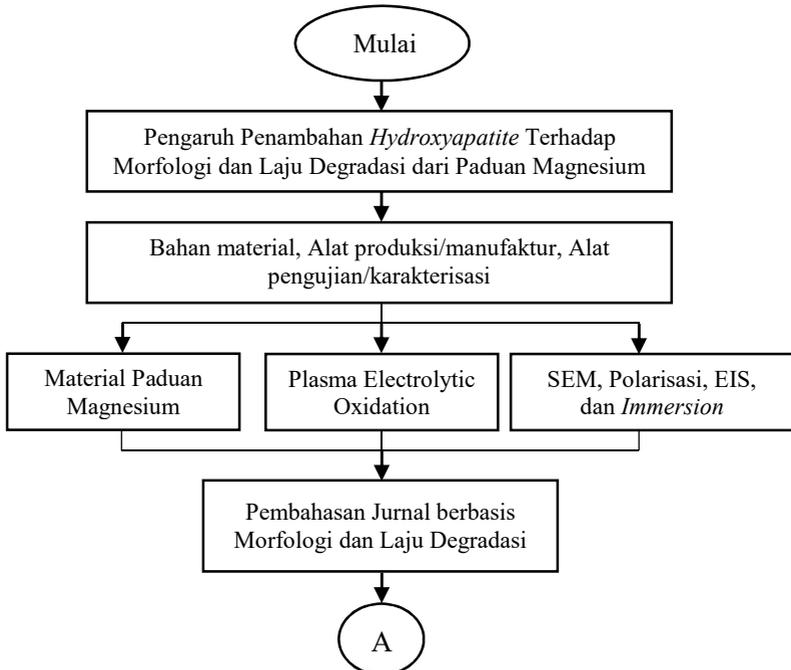
| Sifat | Tulang | Hap Sintetik |
|--|---------|--------------|
| <i>Density</i> (g/cc) | 1.8-2.1 | 3.1 |
| Modulus Elastis (GPa) | 3-20 | 73-117 |
| <i>Compressive Yield Strength</i> (MPa) | 130-180 | 600 |
| <i>Fracture Toughness</i> (MPam ^{1/2}) | 3-6 | 0.7 |

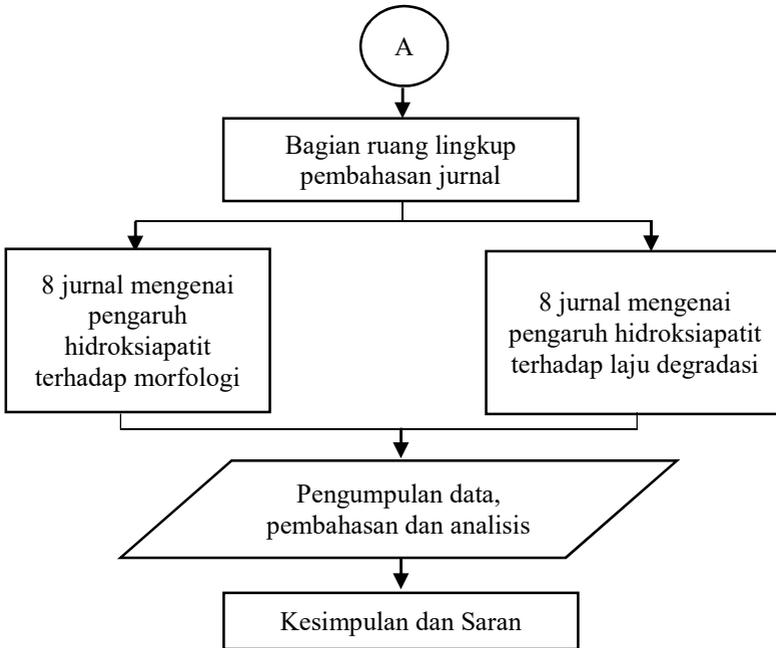
Kemiripan kimia dan struktural antara *hydroxyapatite* dan mineral tulang dapat dibuktikan dengan biokompatibilitas yang baik pada jaringan keras dan lunak, bioaktifitas, non-toksik, *bioresorbable*, dan kemampuan untuk meregenerasi tulang. Pada Tabel 2.5 ditunjukkan perbandingan karakteristik fisik dan mekanik dari HA sintesik dan tulang. *Hydroxyapatite* diaplikasikan pada implan gigi, *drug delivery*, dan *filler*. *Hydroxyapatite* alami dan sintesik berbeda dalam struktur fisik, ukuran kristal, dan porositas (Mihoc, 2017).

BAB III METODOLOGI PAPER REVIEW

3.1 Diagram Alir

Pada review jurnal ini dikumpulkan sebanyak 8 jurnal yang meliputi pengaruh hidroksiapatit terhadap morfologi dan laju degradasi pada paduan magnesium dengan metode *Plasma Electrolytic Oxidation* yang akan diuji untuk mengetahui karakterisasinya dengan adanya penambahan hidroksiapatit tersebut apakah mempengaruhi karakterisasi.





Gambar 3.1 Diagram Alir

Untuk mengembangkan aplikasi paduan magnesium pada *biodegradable implant* dengan metode *Plasma Electrolytic Oxidation* maka *paper review* ini mengambil tema pengaruh penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap morfologi dan laju degradasi. Setelah tema didapatkan, kemudian difokuskan pada bahan, metode, dan pengujian. Dimana pengujian yang dilakukan untuk morfologi yaitu pengujian SEM dan SEM *Cross Sectional*. Pengujian yang dilakukan untuk laju degradasi yaitu pengujian Polarisasi, EIS, dan *Immersion*.

Setelah data bahan, metode dan dipengujian diperoleh, lalu dilanjutkan dengan penentuan variabel pada *paper review* ini, dimana variabel yang dicari yaitu morfologi dan laju degradasi pada paduan magnesium untuk aplikasi *biodegradable implant*.

Kemudian pembahasan jurnal berupa 8 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan konsentrasi hidroksiapatit terhadap morfologi dari pelapisan PEO pada paduan magnesium dan 8 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan konsentrasi hidroksiapatit terhadap laju degradasi dari pelapisan PEO pada paduan magnesium, dikumpulkan datanya dan dilakukan analisis pada data dan pembahasan. Selanjutnya ditarik kesimpulan dan saran dari review jurnal ini.

Pada penelitian ini dilakukan beberapa proses karakterisasi untuk mendukung *paper review* ini serta melihat apakah penelitian ini dianggap berhasil atau tidak. Macam-macam pengujian yang dilakukan akan dijelaskan pada bagian selanjutnya. Adapun pengujian yang dilakukan adalah sebagai berikut

3.2 Proses Pelapisan Menggunakan Metode PEO

Substrat yang telah dipersiapkan sebelumnya akan dilapisi menggunakan metode *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO) untuk membentuk lapisan oksida. Metode ini dilakukan dengan memasukkan spesimen ke dalam larutan elektrolit dan menghubungkan spesimen dengan sirkuit elektrik menggunakan *power supply* arus DC. Pada proses ini spesimen berperan sebagai anoda dan *electrolyte bath* yang berperan sebagai katoda. *Bath* disini dilengkapi dengan sistem pendingin untuk menjaga temperatur elektrolit ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) sehingga elektrolit tidak cepat menguap akibat panas yang dihasilkan oleh plasma.

3.3 Proses Pelapisan Menggunakan Metode PEO

3.3.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

Proses pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) yang bertujuan untuk mendapatkan morfologi permukaan dan penampang melintang dari sampel tanpa penambahan *hydroxyapatite* dan sampel dengan penambahan *hydroxyapatite*.

Prinsip kerja SEM dengan menembakkan elektron dengan energi yang tinggi ke sampel, kemudian diperkuat dan diteruskan ke lensa objektif pada bagian bawahnya. Pantulan dari elektron yang ditembakkan ke sampel akan ditangkap oleh *backscattered electron detector* dan *secondary electron detector* dan akan diterjemahkan menjadi informasi visual dari morfologi permukaan.

3.3.2 Polarisasi

Pengujian polarisasi menggunakan alat yaitu potensiostat sebagai pengatur perbedaan potensial antara elektroda kerja dan elektroda acuan. Selain itu menggunakan elektroda bantu yang berbahan karbon. Ketiga elektroda tersebut diletakkan dalam sel elektrokimia. Alat potensiostat tersebut akan memasukkan arus ke dalam sel melalui elektroda bantu. Peralatan lain yang dibutuhkan berupa perangkat komputer yang terinstall aplikasi CS Studio 5.

Pengujian menggunakan SBF untuk merepresentasikan kondisi tubuh manusia. Arus korosi (I_{corr}) tidak dapat ditentukan besarnya namun dapat diketahui dengan ekstrapolasi dengan memilih kurva log arus versus potensial. Ekstrapolasi dilakukan pada kurva yang mengandung potensial korosi (E_{corr}). E_{corr} sebagai potensial pada kecepatan total dari reaksi anodik yang seimbang dengan kecepatan total dari semua katodik. Perpotongan kurva hasil ekstrapolasi akan menghasilkan titik koordinat (I_{corr} , E_{corr})

3.3.3 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Pengujian EIS dilakukan untuk menganalisa mekanisme korosi dan mekanisme inhibisi yang terjadi dan diimplementasikan dalam ketahanan logam sampel terhadap aliran arus yang melaluinya. Metode ini berdasarkan respon sirkuit terhadap voltase AC. Sebagai fungsi frekuensi. Pengukuran impedansi elektrokimia dilakukan pada kondisi potensiostatik dengan menggunakan software Zview pada alat

CorrTest gelombang sinus AC dengan amplitudo 10 mV dengan real part (Z') maupun imaginary part (Z'') diukur pada berbagai frekuensi dalam range 10000 Hz sampai 0.1 Hz. Nilai ketahanan transfer muatan (R_{ct}) diperoleh dari diameter semicircles dari Nyquist plot. Prosedur pengujian polarisasi adalah sebagai berikut:

- a. Mempersiapkan alat dan bahan yaitu spesimen, campuran larutan (HCL pH 4) , gelas ukur 1000 ml, dan alat pengujian EIS beserta komponennya.
- b. Memasang elektroda pada rangkaian EIS.
- c. Menyalakan alat uji EIS CorrTest.
- d. Mengaktifkan program ZView dan memasukkan parameter pengujian lalu menjalankan program.

3.3.4 Immersion

Kinerja laju degradasi jangka panjang lapisan paduan magnesium dengan merendam sampel dalam larutan SBF, menurut ASTM G31-72 (2004). Spesimen direndam secara vertikal dalam larutan SBF dalam gelas kimia, yang ditutup dengan parafilm, pada $37,0 \pm 0,5$ ° C selama 7 hari. Rasio volume larutan terhadap area sampel yang terpapar adalah 20 mL/cm². Larutan SBF dengan pH 7,4. Selama uji perendaman, nilai pH larutan SBF dipantau. Setelah tes perendaman, semua sampel dikeluarkan dari larutan SBF dan dicuci dalam air deionisasi, diikuti dengan pengeringan di udara hangat. Dilakukan pengujian SEM, EDS dan XRD untuk mengkarakterisasi struktur mikro, distribusi elemen dan komposisi fase masing-masing sampel yang direndam.

3.4 Rancangan Penelitian

Tabel 3.1 Rancangan Penelitian

| Bidang | Referensi | Material | SEM | | Polarisasi | EIS | Immersion |
|----------------|------------------|--------------|-----|-----------------|------------|-----|-----------|
| | | | SEM | Cross Sectional | | | |
| Morfologi | Seyfoori, 2013 | Mg AZ31 | √ | √ | | | |
| | Yang, 2017 | Mg Komersial | √ | √ | | | |
| | Sreekanth, 2012 | Mg AZ31 | √ | | | | |
| | Wang, 2011 | Mg-Zn-Ca | √ | | | | |
| | Tang, 2013 | Mg AZ31 | √ | √ | | | |
| | Lin, 2014 | Mg ZK60 | √ | √ | | | |
| | Liu, 2011 | Mg AZ91D | √ | √ | | | |
| | Mohajernia, 2015 | Mg AZ31 | √ | √ | | | |
| Laju Degradasi | Seyfoori, 2013 | Mg AZ31 | | | √ | √ | √ |
| | Yang, 2017 | Mg Komersial | | | √ | √ | √ |
| | Sreekanth, 2012 | Mg AZ31 | | | √ | | |
| | Wang, 2011 | Mg-Zn-Ca | | | | √ | |
| | Tang, 2013 | Mg AZ31 | | | √ | √ | √ |
| | Lin, 2014 | Mg ZK60 | | | √ | √ | √ |
| | Mohajernia, 2015 | Mg AZ31 | | | | √ | |
| | Liu, 2011 | Mg AZ91D | | | | | √ |

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil

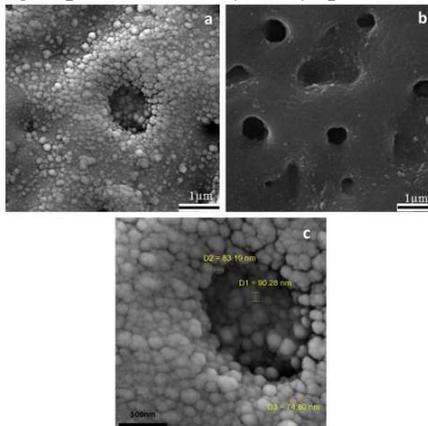
Pada *paper review* ini dilakukan analisis data berbasis morfologi seperti berikut

4.1.1 Hasil morfologi

Pada *paper review* ini dilakukan pengujian dengan tujuan untuk mengetahui morfologi dari paduan magnesium dengan penambahan *hydroxyapatite*. Adapun metode yang digunakan yaitu *Scanning Electron Microscope* (SEM) dari *top view* dan penampang melintang

a. Hasil Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Pada *paper review* ini dilakukan pengujian SEM dengan tujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dari paduan magnesium dengan penambahan *hydroxyapatite*.



Gambar 4.1 Hasil pengujian SEM dari a) film nanokomposit, (b) film *micro arc oxidation* murni dan (c) perbesaran yang lebih tinggi dari (a) (Seyfoori, 2013)

Hasil SEM didapatkan morfologi permukaan pelapis, yang digambarkan pada Gambar. 4.1, menunjukkan penggabungan nanopartikel ke dalam *grown film* dibandingkan dengan sampel *micro arc oxidation* murni. Nanopartikel di film keramik yang tumbuh dapat dilakukan secara efektif oleh gangguan dan erupsi oksida cair di setiap percikan, yang terjadi di permukaan spesimen selama proses PEO. Menurut (Lee, 2011) untuk penggabungan partikel pelapisan, kehadiran kontinyu yang berdekatan dengan anoda juga perlu. Salah satu faktor yang dapat membawa nanopartikel di sekitar anoda, adalah gaya elektroforesis. Karena dispersi nanopartikel HAp dalam elektrolit yang mengandung etanol dan KOH pada pH sekitar 13, maka permukaannya menjadi bermuatan negatif oleh reaksi 4.1



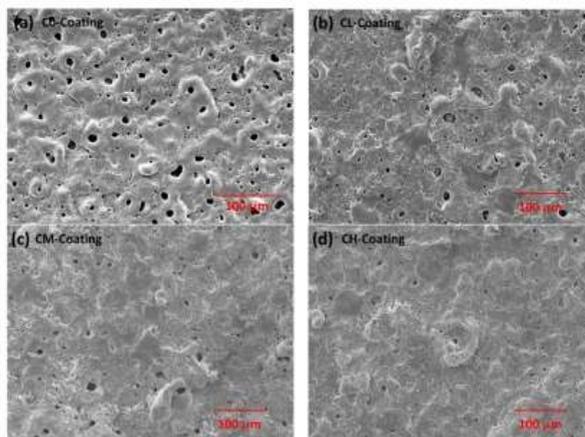
Karenanya, di medan listrik tinggi yang disebabkan oleh tegangan tinggi bermigrasi ke arah anoda (substrat), yang memiliki muatan yang positif.

Menurut (Aliofkhazraei, 2012), dengan memicu inisiasi, pertama, partikel nano diadsorpsi dari pusat *discharge channel* dan erupsi *molten oxide*. Ada bagian dikeluarkan dari lapisan oksida dalam. Bersamaan dengan bagian dari *nanopowders* dalam elektrolit diserap oleh *molten metal fluctuation*. Akhirnya, karena tingkat pembekuan cepat sekitar 10^8Ksec^{-1} (Yerokhin, 1999) maka akan mencair *molten oxide* yang mengandung nanopartikel dipadatkan berdekatan dengan pori-pori dan diasumsikan bahwa partikel nano terperangkap di bawah lapisan oksida yang dipadatkan.

Pada gambar. 4.1 (a) dan (c), akumulasi partikel nano di sekitar dan di dalam pori-pori. Pada Gambar. 4.1 (c), beberapa nanopartikel teraglomerasi dapat dilihat berdekatan dan di dalam porositas. Fenomena ini mungkin disebabkan untuk fluktuasi *metal oxide* di permukaan paduan magnesium. Fluktuasi *metal oxide* dan pembekuan cepat bahwa selama percikan masing-

masing dapat menyebabkan reposisi partikel nano yang teradsorpsi. Dengan memeriksa dan membandingkan permukaan struktur nanokomposit dan film MAO murni didapatkan bahwa dengan memasukkan partikel nano ke dalam film yang sedang tumbuh, maka porositas permukaan berkurang. Ini dapat dikaitkan dengan intensitas *plasma discharge* pada permukaan anoda.

Menurut (Shin, 2010) dengan memasukkan nanopartikel seragam ke dalam lapisan oksida maka resistivitas listrik film oksida menjadi lebih tinggi dari tanpa penambahan partikel nano HAp. Oleh karena itu, dengan meningkatkan tahanan lapisan, bersama dengan penurunan jumlah *plasma discharge*. Fenomena ini akan menyebabkan penurunan porositas permukaan, pada Gambar 4.1

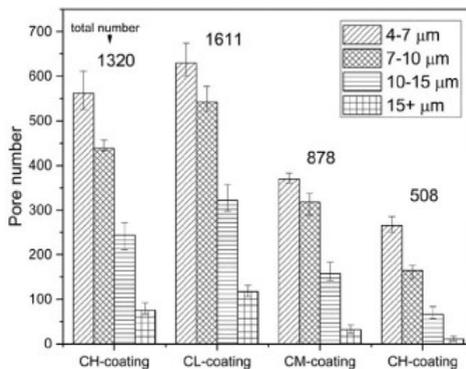


Gambar 4.2 Morfologi permukaan pelapis PEO dengan dan tanpa HAp (a) C0-, (b) CM-, (c) CL- dan (d) CH-coating (Yang, 2017)

Pada Gambar 4.2 menunjukkan morfologi permukaan pelapis PEO tanpa dan adanya berbagai konsentrasi partikel HAp. Seperti yang ditunjukkan, semua spesimen menunjukkan

morfologi permukaan khas dari lapisan PEO, ditandai oleh mikropori, *microcracks* dan deposisi *molten oxide*. Morfologi seperti gunung berapi ini terbentuk karena dikeluarkannya oksida cair dari *discharge channel* dan pepadatan selanjutnya oleh elektrolit saat mencapai permukaan lapisan (Duan, 2006).

Dengan jumlah partikel HAp yang meningkat, baik jumlah dan ukuran pori-pori di permukaan cenderung menurun dan permukaan menjadi lebih seragam. Secara rinci, penambahan 5 g/L HAp tidak mengungkapkan banyak penurunan tetapi sedikit peningkatan porositas permukaan, sementara penurunan lebih banyak dalam jumlah pori dibuktikan dengan peningkatan konsentrasi hingga 10 g/L. Peningkatan konsentrasi HAp lebih lanjut hingga 20 g/L tidak menyebabkan banyak variasi dalam jumlah pori. Pada Gambar 4.3 merupakan porositas permukaan untuk pelapis PEO (1 mm²) tanpa dan dengan HAp. Jelas, HAp bermanfaat untuk menghilangkan pori-pori pada permukaan PEO, dan peningkatan kualitas sebanding dengan konsentrasi HAp.

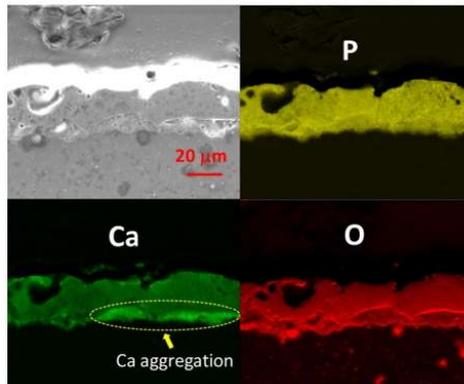


Gambar 4.3 Hasil analisis porositas permukaan untuk pelapis PEO (1 mm²) tanpa dan dengan HAp (Yang, 2017)

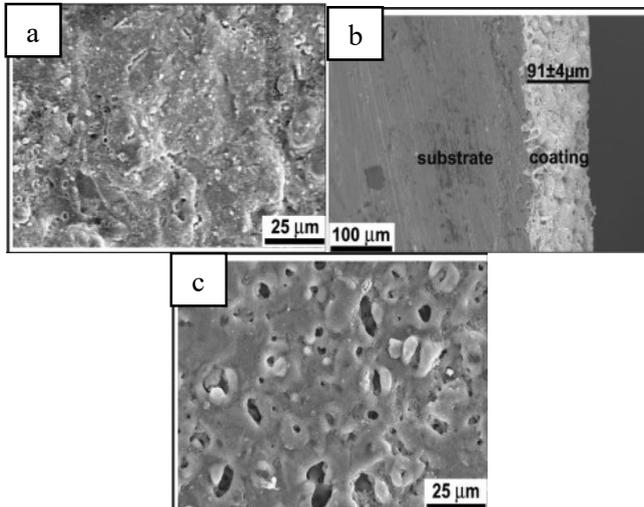
Tabel 4.1 Komposisi unsur (%) dari PEO-HAp dengan EDS (Yang, 2017)

| | O | Na | Mg | P | K | Ca |
|------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| C0-coating | 49.962 | 5.371 | 29.534 | 14.229 | 0.904 | - |
| CL-coating | 50.915 | 5.086 | 23.708 | 15.411 | 0.252 | 4.628 |
| CM-coating | 51.314 | 4.402 | 20.566 | 15.818 | 0.157 | 7.743 |
| CH-coating | 51.356 | 2.912 | 20.282 | 14.414 | - | 11.036 |

Untuk mengetahui lebih lanjut partikel HAp yang ditanggihkan dan komposisi unsur pelapis yang diperoleh, analisis EDS (dipindai *area* = appr. 4 mm²) dilakukan pada permukaan lapisan dan hasilnya diringkas dalam Tabel 4.1 dan pemetaan EDS ditunjukkan pada Gambar 4.4. Membandingkan dengan lapisan C0 tanpa HAp didapat komposisi Ca tidak ada, CL-, CM- dan CH-coating dengan 5, 10, 20 g/L tambahan HA membuktikan komposisi unsur Ca masing-masing 4,6, 7,7, 11%. Konsentrasi P tetap hampir stabil sambil meningkatkan konsentrasi partikel HAp dalam elektrolit. Mekanisme penggabungan reaktif dari HAp ke dalam pelapis PEO, di mana hanya jumlah Ca yang sebanding dengan konsentrasi yang digunakan.

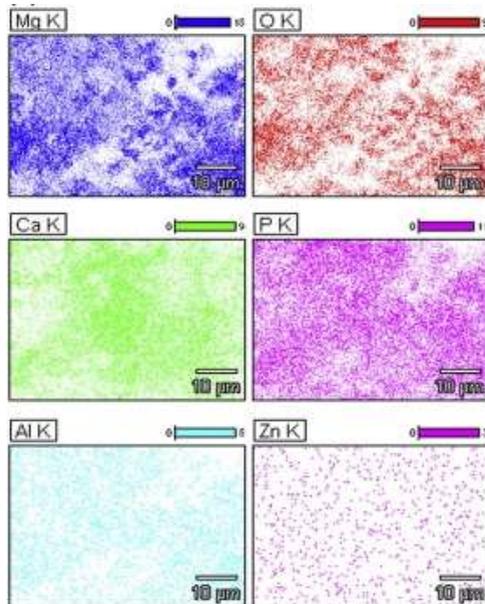


Gambar 4.4 Pemetaan EDS pada CH-coating (Yang, 2017)



Gambar 4.5 Hasil SEM (a) morfologi permukaan (b) morfologi penampang (c) morfologi permukaan lapisan oksida dari MgO / HA (Sreekanth, 2012)

Pada Gambar 4.5 (a) dan (b) masing-masing menunjukkan morfologi permukaan dan morfologi penampang dari paduan magnesium AZ31 dilapisi hidroksiapatit. Terbentuk lapisan dengan baik pada media yang memiliki ketebalan $91 \pm 4 \mu\text{m}$. Sebagai perbandingan, lapisan oksida yang dibentuk oleh proses oksidasi elektrolit plasma dalam elektrolit berbasis fosfat adalah ditunjukkan pada Gambar. 4.5 (c). dapat diamati bahwa porositas jauh lebih sedikit dalam lapisan komposit MgO / HA dibandingkan dengan lapisan yang hanya terdiri dari fase oksida.



Gambar 4.6 Hasil EDS menunjukkan pemetaan elemen pada permukaan lapisan (Sreekanth, 2012)

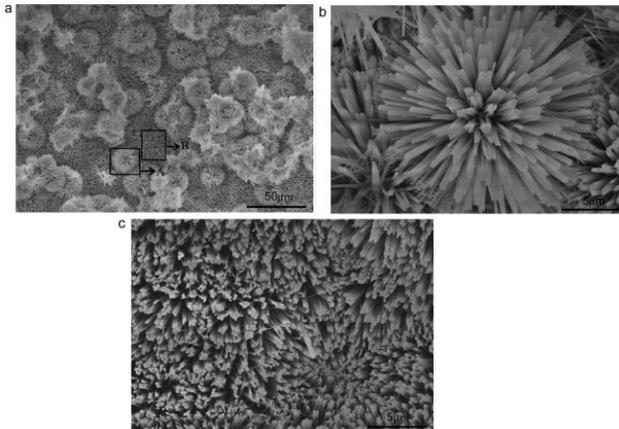
Gambar 4.6 menunjukkan pemetaan elemen pada permukaan. Lapisan tersebut terutama mengandung Ca, P, Mg dan O. Distribusi seragam Ca dan P terlihat dari Gambar 4.7, yang mendukung keberadaan hidroksiapatit secara seragam di lapisan.

Tabel 4.2 Variasi beberapa elemen untuk pelapisan sebelum dan sesudah implantasi (Wang, 2011)

| Elements | As-deposited (at%) | 8 weeks (at%) | 12 weeks (at%) |
|----------|--------------------|---------------|----------------|
| Ca | 15.61 | 18.03 | 8.11 |
| P | 11.7 | 12.09 | 5.69 |
| Mg | 0.64 | 0.82 | 0.57 |
| C | 10.66 | 26.3 | 50.04 |
| N | 0 | 5.83 | 8.41 |

Pada Tabel 4.2 menunjukkan variasi beberapa elemen untuk pelapisan sebelum dan sesudah implantasi. Dapat dilihat

bahwa persen atom Ca, P dan Mg sedikit meningkat pada 8 minggu pasca operasi dan kemudian menurun secara jelas, sedangkan C dan N meningkat seiring waktu implantasi. Ca / P yang sesuai rasio atom lapisan meningkat dari aslinya 1,33 ke 1,49 pada 8 minggu dan kemudian menurun menjadi 1,42 pada 12 minggu.



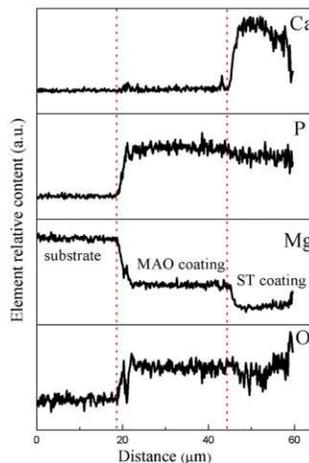
Gambar 4.7 Morfologi permukaan dari MAO-ST *coating* (a) MAO-ST *coating* (b) perbesaran dari gambar (a), dan (c) perbesaran dari gambar (b) (Tang, 2013)

Pada Gambar 4.7 ditunjukkan lapisan MAO memiliki porositas yang relatif tinggi. Partikel oksida cair dengan ukuran pori yang berbeda didistribusikan secara acak pada lapisan. Pori-pori tersebut menyebabkan laju degradasi yang buruk dari lapisan MAO, ketika terkena lingkungan korosif. Menurut Arrabal et. Al., pori-pori dibentuk oleh oksida cair dan gelembung gas yang dibuang dari *discharge channel*.

Pada Gambar 4.7 (a) *microflowers* dengan ukuran 15-20 μm pada permukaan, yang menunjukkan model pertumbuhan lapisan demi lapisan. Pada Gambar 4.7 (b) *microflowers* dibentuk oleh mikrorod, yang terhubung satu sama lain untuk membentuk

3D seperti bunga. Jenis kristal seperti batang padat dan secara merata menutupi permukaan tanpa cacat nyata seperti

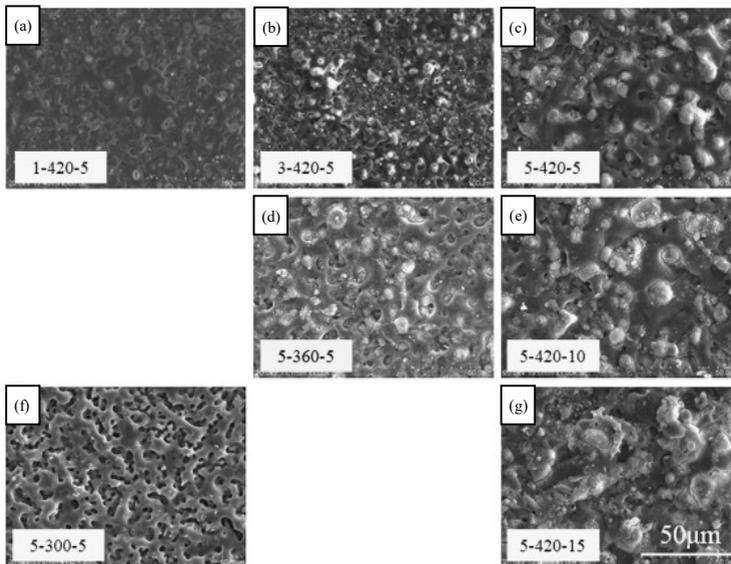
Analisis EDS dari penampang lapisan MAO-ST adalah ditunjukkan pada Gambar 4.8. Di sekitar antarmuka lapisan/substrat konsentrasi P secara bertahap meningkat dari substrat ke arah pelapis sedangkan konsentrasi Mg kebalikannya. Namun, konten Ca meningkat tajam di antarmuka ini. Perubahan konsentrasi Ca dalam lapisan MAO dapat membuktikan bahwa larutan menembus ke dalam lapisan MAO, diendapkan dalam pori-pori dan celah-celah mikro, dan menghalanginya.



Gambar 4.8 Analisis grafik elemen MAO-ST coating (Tang, 2013)

Menurut (Lin, 2014) pada penelitiannya dibuktikan dengan gambar 4.9 menunjukkan morfologi permukaan tidak ada perbedaan yang jelas ditunjukkan di antara permukaan morfologi pelapis disiapkan dalam berbagai elektrolit di 420 V selama 5 menit. Banyak lubang mikro tidak beraturan ada di lapisan disiapkan pada 300 V. Ini mungkin karena intensitas waktu untuk reaksi terlalu rendah untuk menghasilkan lapisan secara keseluruhan permukaan dalam 5 menit. Dengan meningkatnya

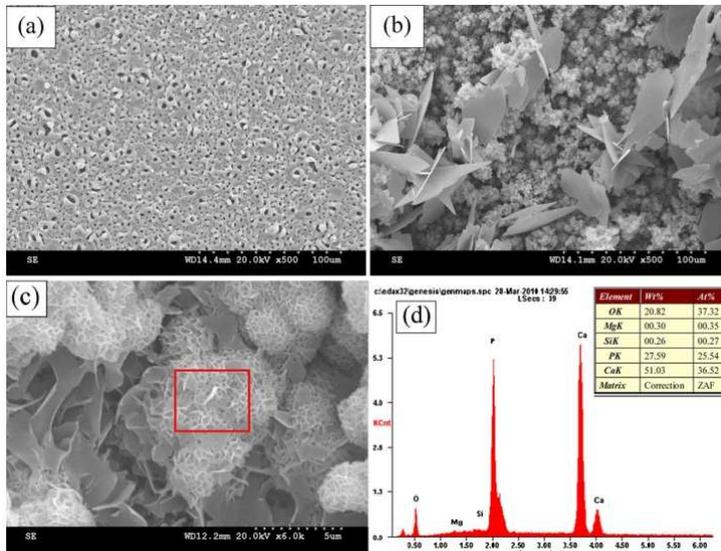
tegangan yang diberikan, lapisan menjadi lebih seragam dan lubang mikro dilapisi secara bertahap menghilang. Perubahan morfologis yang serupa juga ditemukan dalam sistem elektrolit silikat. Apabila dilakukan dengan 420 V, dengan memperpanjang waktu persiapan, morfologi lapisan tidak mengalami perubahan yang jelas. Namun, beberapa retakan terbentuk pada lapisan yang dilapisi dengan waktu yang lebih lama. Dapat juga ditemukan bahwa beberapa HA partikel nano terbentuk pada permukaan lapisan yang dilapisi selama 15 menit.



Gambar 4.9 Morfologi permukaan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO (a) 1 g/L-420 v – 5 menit (b) 3 g/L-420 v -5 menit (c) 5 g/L-420 v – 5 menit (d) 5 g/L-360 v – 5 menit (e) 5 g/L-420 v – 10 menit (f) 5 g/L-300 v – 5 menit (g) 5 g/L-420 v – 15 menit (Lin, 2014)

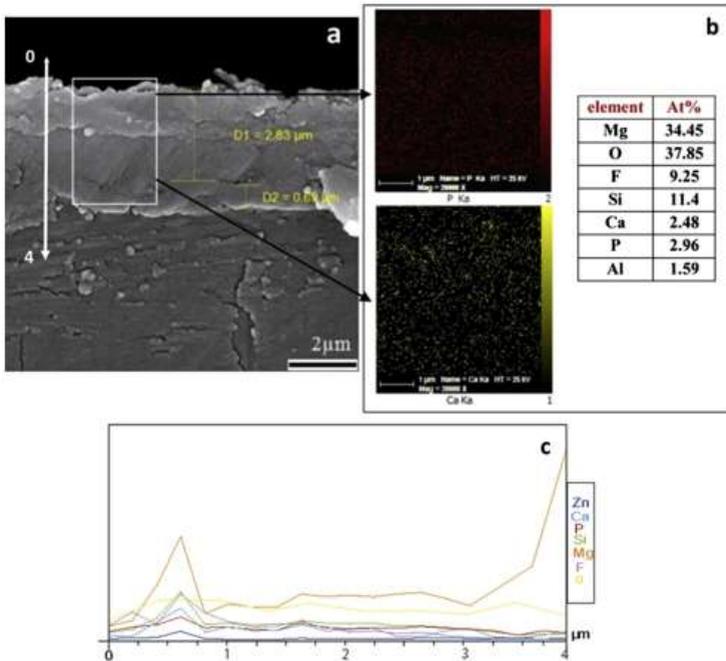
Menurut (Liu, 2011) ditunjukkan pada Gambar 4.10 menunjukkan mikrograf SEM pada media dan lapisan ditampilkan. Sebuah mikrograf berpori khas dari lapisan MAO

dapat ditemukan pada Gambar 4.10 (a). Pada permukaan substrat, banyak mikropori dengan diameter 2–3 μm diamati. Gambar 4.10 (b) menggambarkan morfologi pelapisan sampel setelah kalsifikasi. Pelapisan terdiri dari dua struktur, yaitu berbentuk bola dan serpihan. Pada perbesaran yang lebih tinggi, dapat dilihat bahwa berbentuk bola kristal yang terbentuk pada substrat menunjukkan struktur berpori, dan permukaan kristal ini tipis dan halus pada Gambar 4.10 (c). Rasio sekitar 1,43, yang kurang dari stoikiometrik HA (1,67), seperti yang dibuktikan dengan Gambar 4.16 (d).



Gambar 4.10 Morfologi dari substrat dan sampel kalsifikasi (a) substrat MAO; (b) permukaan sampel kalsifikasi; (c) perbesaran yang lebih tinggi dari (b); (d) EDX dari zona di (c). (Liu, 2011)

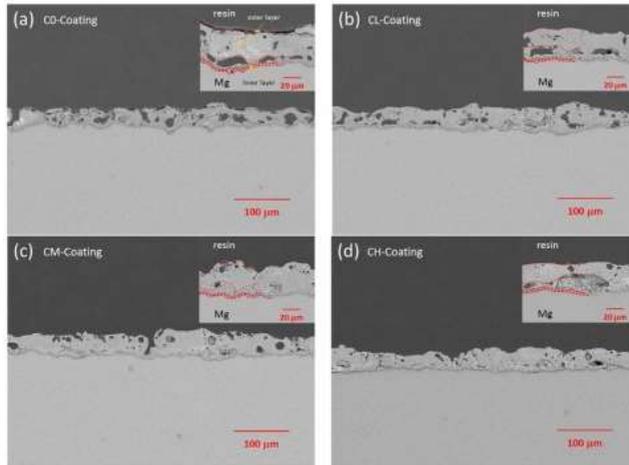
b. Hasil Pengujian SEM *Cross Sectional*



Gambar 4.11 (a) morfologi penampang film nanokomposit dan (b) pemetaan unsur (c) analisis EDS dari pelapisan nanokomposit. (Seyfoori, 2013)

Menurut pemetaan unsur Ca dan P dari penampang spesimen pada Gambar 4.11 (b), dispersi Ca dan P yang homogen unsur-unsurnya jelas. Ini merupakan partisipasi dari nanopartikel yang seragam dalam lapisan nanokomposit selama MAO. Menurut pemindaian garis EDS pada Gambar. 4.11 (c), elemen komposisi di berbagai daerah penampang, dan lapisan eksternal ke internal dapat diidentifikasi. Terlihat jelas bahwa, ada puncak konsentrasi elemen Ca dan P dari eksternal menuju internal lapisan pelapis. Puncak ini, yang telah terjadi di bawah ketebalan

1 mm, dapat dengan sempurna menunjukkan adsorpsi HAp partikel nano melalui *discharge channel*.

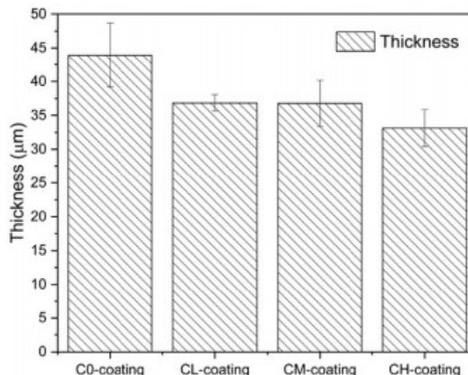


Gambar 4.12 Morfologi penampang pelapis PEO dengan dan tanpa HA (a) C0-, (b) CM-, (c) CL- dan (d) CH-coating (Yang, 2017)

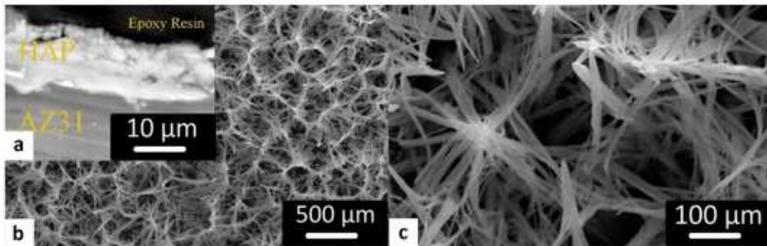
Pada proses pelapisan tanpa dan dengan variasi konsentrasi HAp yang berbeda disajikan pada Gambar. 4.12. Ketebalan dari pelapis ditunjukkan pada Gambar. 4.13. Ketebalan lapisan C0-, CL-, CM- dan CH adalah $43,9 \pm 4,8$, $36,8 \pm 1,2$, $36,8 \pm 3,4$ dan $33,1 \pm 2,7$ μm , yang menunjukkan bahwa penambahan dan peningkatan HAp menghasilkan sedikit penurunan ketebalan lapisan. Dari segi morfologi penampang, semuanya lapisan dapat dibagi menjadi tiga wilayah berbeda, yaitu lapisan luar, *pore band* dan *inner compact barrier layer*. Menurut mekanisme pertumbuhan yang dilaporkan oleh (Hussein et al., 2013) pelapis PEO tumbuh ke arah yang berlawanan secara bersamaan, terdiri dari pertumbuhan ke dalam ke substrat dan pertumbuhan ke antarmuka lapisan / elektrolit. Pertumbuhan ke dalam bisa dikaitkan dengan difusi oksigen ke substrat Mg. *Pore band*

terbentuk karena pertumbuhan dinamika kedua arah tidak selalu sama, sehingga menghasilkan suatu daerah yang tidak terisi dalam lapisan. Lapisan luarnya jauh lebih tebal daripada bagian lainnya dari lapisan. Namun, banyak cacat yang terlihat dapat diamati bahkan dalam perbesaran yang relatif rendah.

Secara umum, cacat ini adalah *residual discharge channels*, pori-pori gas yang terperangkap dan pori-pori terbuka terbentuk karena percikan berumur pendek dan pematatan spontan yang disebabkan oleh pendinginan instan oleh elektrolit. Oleh karena itu, mungkin bahwa lapisan luar ini tidak dapat memberikan perlindungan substrat yang memadai untuk melawan korosi. Sebaliknya, lapisan dalam hanya sekitar 2 μm tebal, tetapi beberapa cacat dapat terungkap di lapisan dan di lapisan atau batas substrat. Karena itu, dapat dipahami bahwa yang disiapkan pelapis secara kohesif pada substrat dan resistif terhadap korosi terutama karena perlindungan lapisan dalam yang relatif seragam. Selain itu, dengan penambahan dan peningkatan konsentrasi partikel HAp maka cacat yang ada di lapisan luar cenderung diminurunkan dan lapisan terlindungi. Morfologi penampang menunjukkan partikel HAp dapat mempengaruhi perilaku pelepasan dan mengubah komposisi pelapis (Lu, 2016)

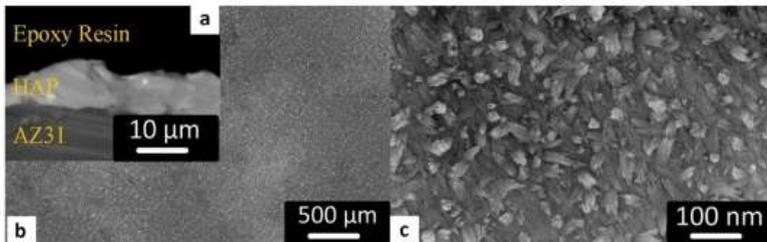


Gambar 4.13 Ketebalan pelapisan PEO dengan dan tanpa HAp (Yang, 2017)



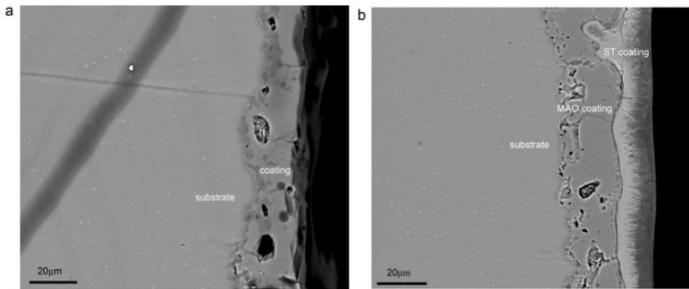
Gambar 4.14 Hasil SEM dari (a) penampang permukaan (b) dan (c) CVE-HAP *coating* (Mohajernia, 2015)

Menurut (Mohajernia, 2015) membuktikan bahwa keseluruhan struktur berukuran mikron, tidak homogen dan berserat lubang. Lubang-lubang ini memungkinkan larutan mencapai substrat. Morfologi dari lapisan CVE-HAP menunjukkan beberapa retakan dan struktur longgar pada gambar 4.14 (a)



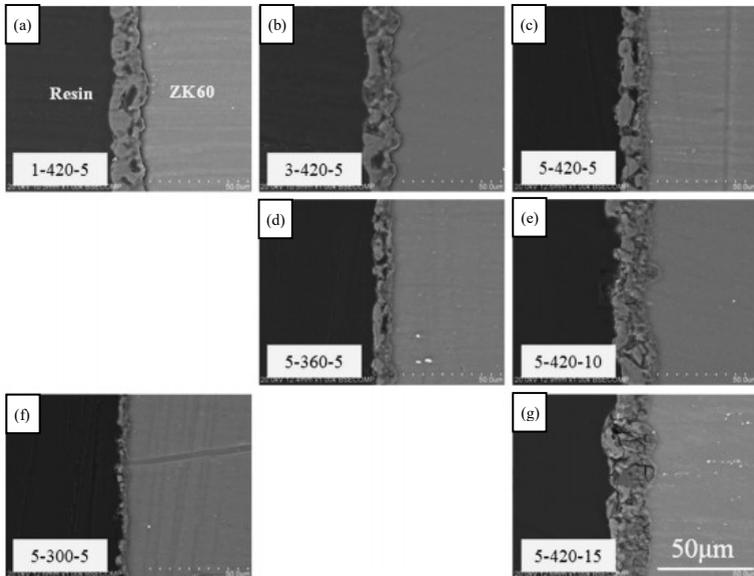
Gambar 4.15 Hasil SEM dari (a) penampang permukaan (b) dan (c) CVE-HAP *coating* (Mohajernia, 2015)

Pada Gambar 4.15 menunjukkan bahwa dengan menggunakan metode electrodeposisi, lapisan seragam, dan struktur nano (n-HAP) terbentuk. Voltase yang konstan akan mempermudah nukleasi HAP dan tingkat pertumbuhan lebih tinggi.



Gambar 4.16 Morfologi penampang permukaan dari (a) MAO coating (b) MAO-ST coating (Tang, 2013)

Hasil SEM morfologi penampang MAO dan pelapisan MAO-ST ditunjukkan pada Gambar 4.16. Gambar 4.16 (a) menunjukkan bahwa lapisan MAO dengan ketebalan sekitar 20 μm tumbuh pada paduan magnesium, tersusun dari lapisan luar berpori dan lapisan penghalang dalam, terintegrasi dengan kuat dengan substrat dengan *interlocking*. Ada juga beberapa pori dan retakan mikro dalam morfologi penampang. Pori-pori dan retakan mikro yang akan memungkinkan perantara yang lebih korosif diserap ke dalam film MAO dan mengurangi ketahanan korosi. Pada Gambar 4.16 (b) menunjukkan lapisan dengan ketebalan sekitar 35 μm terdiri dari dua lapisan. Kedua lapisan itu terikat erat oleh oklusi. Lapisan dalam adalah film MAO sedangkan lapisan lainnya dibentuk pada saat proses perlakuan. Lapisan luarnya kecil dan padat *microcracks* dapat ditemukan. Dapat juga dilihat bahwa kebanyakan pori-pori dan retakan mikro di lapisan penghalang, terbentuk karena larutan menembus masuk kedalam pori-pori dan celah mikro, dan diendapkan selama proses pelapisan.

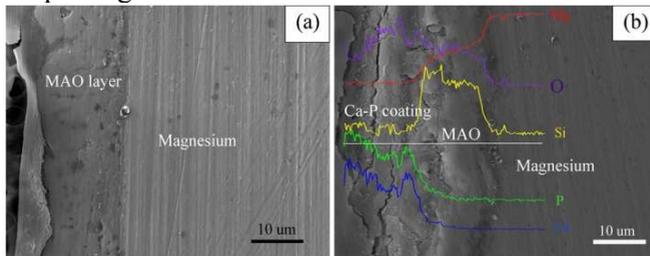


Gambar 4.17 Morfologi penampang permukaan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO. (a) 1 g/L-420 v – 5 menit (b) 3 g/L-420 v -5 menit (c) 5 g/L-420 v – 5 menit (d) 5 g/L-360 v – 5 menit (e) 5 g/L-420 v – 10 menit (f) 5 g/L-300 v – 5 menit (g) 5 g/L-420 v – 15 menit (Lin, 2014)

Pada Gambar 4.17 menyajikan morfologi penampang dari pelapis disiapkan dengan parameter persiapan yang berbeda. dapat dilihat bahwa ketebalan lapisan disiapkan pada 420 V selama 5 menit sedikit menurun dengan meningkatnya konsentrasi HA dalam elektrolit. Sementara itu, lapisannya menjadi kurang seragam. Ketika voltase dinaikkan, dengan peningkatan konsentrasi HA, kerapatan arus menurun, mengarah pada penurunan intensitas reaksi. Ketebalan pelapisan meningkat jelas dengan peningkatan tegangan karena intensitas reaksi PEO yang lebih besar pada tegangan yang lebih tinggi. Dengan bertambahnya waktu oksidasi, pelapisan menjadi lebih tebal, menunjukkan bahwa reaksi PEO sedang berlangsung dalam 15

menit keseluruhan. Namun, beberapa retakan terbentuk pada lapisan untuk waktu oksidasi yang lebih lama.

Menurut penelitian yang dilakukan oleh (Liu, 2011). Ketebalan lapisan MAO sekitar $10\mu\text{m}$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (a). Distribusi elemen pada lapisan kalsifikasi dan substrat digambarkan pada Gambar 4.18 (b). Elemen Ca dan P secara signifikan tinggi pada lapisan luar. Lapisan PEO terutama terdiri dari Mg, O dan Si. Elemen Si berasal dari larutan elektrolit. Bahkan, sejumlah kecil Si telah disarankan untuk menjadi penting dalam tubuh manusia.

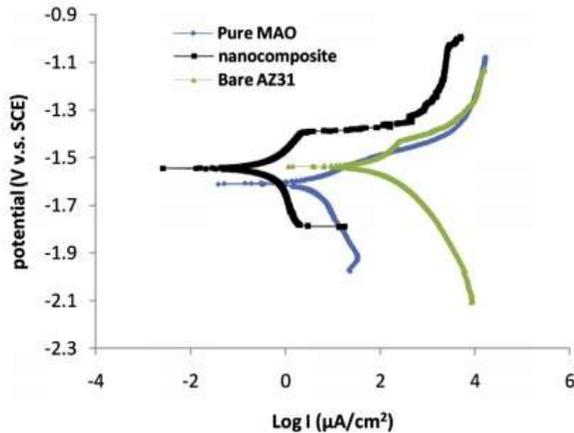


Gambar 4.18 Morfologi penampang permukaan dengan dan tanpa lapisan kalsium fosfat (a) substrat; (B) spesimen kalsifikasi. (Liu, 2011)

4.1.2 Hasil laju degradasi pada *paper review*

Pada *paper review* ini dilakukan pengujian ketahanan korosi dengan tujuan untuk mengetahui laju degradasi dari paduan magnesium dengan penambahan *hydroxyapatite*. Adapun 3 metode yang digunakan yaitu polarisasi, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), dan *Immersion*.

a. Hasil Pengujian Polarisasi



Gambar 4.19 Kurva polarisasi potensiodinamik dari spesimen pada larutan *Stimulated Body Fluid* (Seyfoori, 2013)

Tabel 4.3 Hasil tes polarisasi potensiodinamik dalam larutan *Stimulated Body Fluid* (Seyfoori, 2013)

| Sample | E_{corr} (V) | I_{corr} (A cm ⁻²) | R_p (Ω cm ²) | β_a (V/decade) | β_c (V/decade) |
|--------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Substrate | -1.53 | 8.1E-5 | 1/211E3 | 0.201 | 0.151 |
| Pure MAO film | -1.61 | 4.77E-6 | 6.186E3 | 0.120 | 0.156 |
| Nanocomposite film | -1.54 | 1.236E-7 | 2.256E5 | 0.135 | 0.161 |

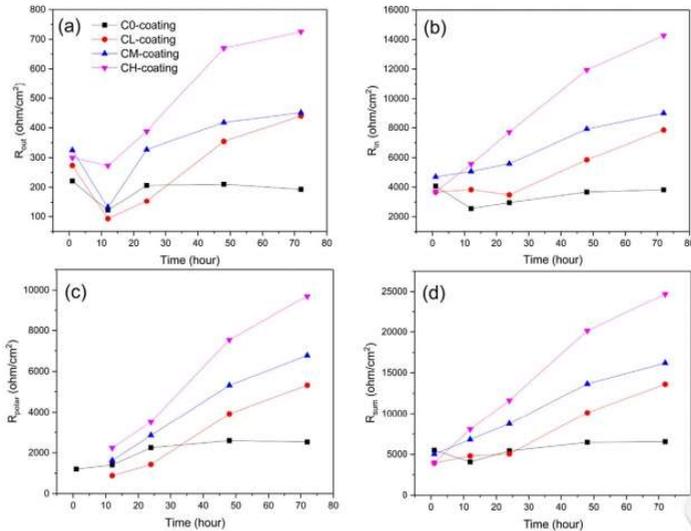
Kurva polarisasi potensiodinamik dari paduan, MAO dan film nanokomposit dalam SBF ditunjukkan pada Gambar 4.19. Parameter uji laju degradasi seperti potensial korosi (E_{corr}), kepadatan arus korosi (I_{corr}) dan resistansi polarisasi (R_p) dari spesimen ditunjukkan dalam Tabel 4.3 Terlihat jelas bahwa dengan menggabungkan nanopartikel ke film oksida adalah kepadatan arus korosi menurun. Selain itu, pelapisan nanokomposit mengungkapkan resistensi polarisasi yang lebih besar dibandingkan dengan paduan magnesium murni dan film PEO.

Kehadiran nanopartikel dalam struktur pada film PEO dapat menghalangi difusi media korosif, mengandung ion Cl^- , menuju substrat dan dengan cara ini dapat meningkatkan ketahanan korosi pelapisan nanokomposit dibandingkan dengan pelapis PEO murni.

Karena, jumlah porositas permukaan adalah salah satu yang faktor penting yang mempengaruhi proses degradasi lapisan film PEO pada paduan magnesium (Lee, 2011) maka diperlukan mengevaluasi porositas lapisan. Menurut (Laleh et. al.,2010) pengukuran porositas pelapis MAO dapat dievaluasi dengan persamaan berikut

$$F = \left(\frac{R_{ps}}{R_{pc}}\right) \times 10^{-|\Delta E_{corr}/\beta_a|} \quad (4.2)$$

Di mana, F adalah nilai porositas pelapisan, R_{ps} dan R_{pc} adalah resistensi polarisasi substrat dan pelapis. ΔE_{corr} adalah perbedaan antara potensi korosi dari sampel dan substrat dilapisi. β_a adalah kemiringan Tafel anodik dari substrat. Dengan parameter Tabel 4.3 ke dalam persamaan di atas, jelas terbukti bahwa dengan memasukkan nanopartikel ke dalam film oksida tumbuh, porositasnya secara signifikan menurun. Hasil ini sesuai dengan gambar SEM dari film nanokomposit, yang menunjukkan lebih sedikit porositas dibandingkan untuk film PEO.



Gambar 4.20 Variasi dalam impedansi lapisan yang berbeda dan jumlah impedansi selama 72 jam perendaman (a) R_o (b) R_i (c) R_{ct} (d) R_{sum} (Yang, 2017)

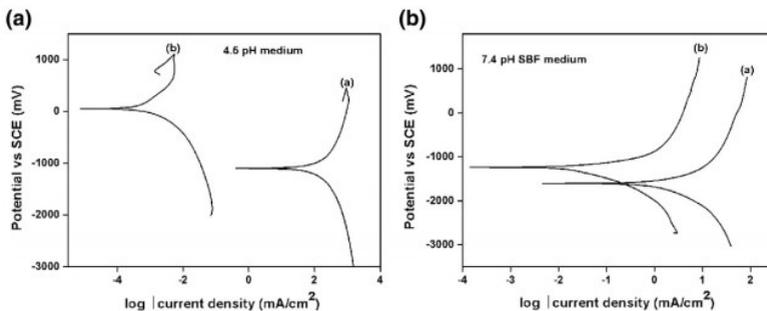
Pada Gambar 4.20 resistansi dari lapisan luar selalu menunjukkan nilai terendah. Semua sampel dengan penambahan HAP dalam elektrolit menunjukkan peningkatan yang terdefinisi dengan baik selama 72 jam, sementara spesimen murni PEO tetap pada nilai relatif rendah. Berdasarkan (Sowa et.al., 2016) keberadaan lapisan hidroksiapatit dalam lapisan dapat memicu nukleasi dan pengendapan kalsium fosfat meningkatkan resistensi dari lapisan luar. Oleh karena itu, lapisan dengan penambahan HAP lebih banyak mengungkapkan resistensi yang lebih tinggi di lapisan luar. Ketahanan lapisan dalam untuk setiap lapisan adalah lebih tinggi daripada lapisan luar. Bahkan, pelapisan CL-, CM- dan CH mengalami peningkatan nilai R_i , yaitu sebanding dengan partikel HA yang ditambahkan. Penebalan lapisan penghalang dalam, penghalang cacat di lapisan seperti itu dengan mengendapkan atau mengurangi area permukaan bagian dalam lapisan yang terpapar elektrolit dalam pori-pori dapat

menyebabkan peningkatan ini. Sebagai peningkatan R_i , resistensi transfer muatan (R_{ct}) menunjukkan kecenderungan yang sama, dimana peningkatan setiap sampel sesuai dengan konsentrasi HAP. Peningkatan R_i dan hasil R_{ct} dari porositas dalam dan cacat oleh pengendapan.

Selain komposisi Ca/P pada PEO-HAP, optimalisasi struktur mikro juga dapat memfasilitasi peningkatan ketahanan. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2, penambahan partikel HAP mengurangi porositas dalam lapisan, menghambat penetrasi elektrolit. Secara keseluruhan, dengan pertimbangan komposisi dan struktur, pelapisan CH diproduksi dengan penambahan 20 g/L HAP menunjukkan ketahanan korosi yang lebih tinggi sepanjang 72 jam perendaman.

Tabel 4.4 Data elektrokimia untuk substrat dan paduan Mg AZ31 berlapis MgO/HA dari pengujian polarisasi potensiodinamik (Sreekanth, 2012)

| Sample | Condition | E_{corr} (mV) | I_{corr} (mA cm^{-2}) |
|------------------|--|--------------------|---------------------------------------|
| Substrate | 4.5 pH simulated osteoclast resorption | -1561.5 | 2.25×10^{-3} |
| Composite coated | 4.5 pH simulated osteoclast resorption | 73.283 | 7.76×10^{-4} |
| Substrate | 7.4 pH simulated body fluid | -1699.8 | 0.777 |
| Composite coated | 7.4 pH simulated body fluid | -1226.1 | 3.64×10^{-3} |

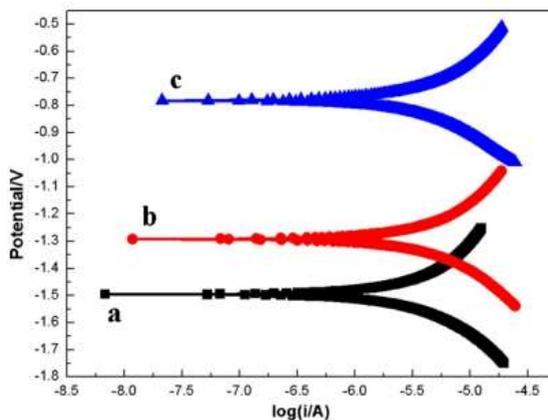


Gambar 4.21 Kurva polarisasi potensiodinamik (a) substrat (b) AZ31 yang dilapisi MgO/HA pada pH 4,5 dan 7,4 (Sreekanth, 2012)

Pengujian Polarisasi dapat ditunjukkan dengan Gambar 4.21 dan Tabel 4.4. Didapatkan ketahanan korosi lapisan ditandai peningkatan pada pH menjadi 4,5. Pada pH 7,4 peningkatan yang lebih rendah. Kehadiran ion Cl^- dalam SBF yang bertanggung jawab untuk korosi bahkan pada pH 7,4. Diamati bahwa tidak ada perubahan signifikan dalam pH elektrolit selama pengujian korosi (total durasi: 45 menit) di keduanya larutan pH 7,4 dan 4,5. Namun, sedikit peningkatan pH hingga 7,45 dan 4,55 diamati selama pengujian pada 7,4 pH dan 4,5 larutan pH, masing-masing. Hasil ini menunjukkan stabilitas pelapisan komposit MgO / HA dalam kondisi fisiologis. Sedikit peningkatan pH dapat dikaitkan dengan pelepasan dari lapisan komposit MgO / HA.

Tabel 4.5 Hasil pengujian polarisasi potensiodinamik dalam larutan SBF (Tang, 2013)

| Samples | E_{corr} (V) | i_{corr} (A/cm^2) |
|---------|-----------------------|--|
| Sub | -1.49 | 8.29×10^{-6} |
| MAO | -1.30 | 3.06×10^{-6} |
| MAO-ST | -0.76 | 4.21×10^{-7} |

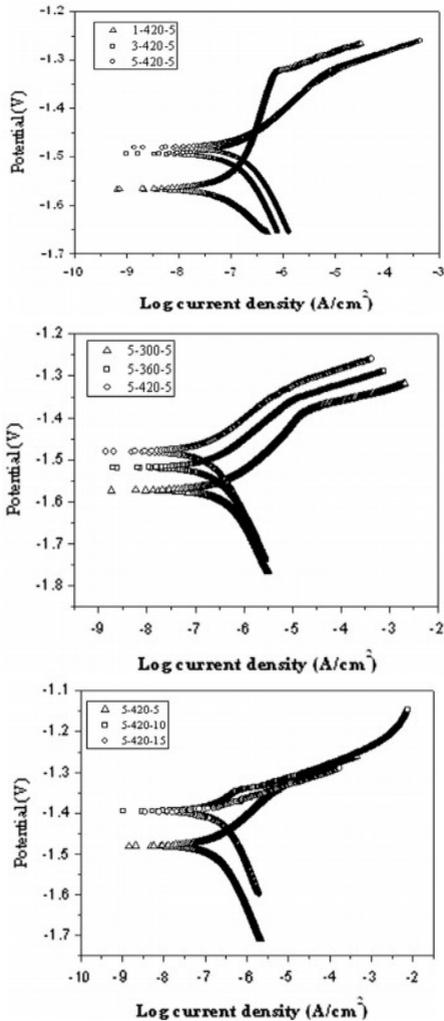


Gambar 4.22 Kurva polarisasi dari (a) magnesium (b) lapisan PEO (c) lapisan PEO-ST (Tang, 2013)

Potensial korosi (E_{corr}) dan rapat arus korosi (I_{corr}) sampel yang dilapisi digunakan untuk mengkarakterisasi sifat anti korosi. Lapisan dengan potensial korosi tinggi dan kerapatan arus korosi rendah maka laju degradasi menurun. Gambar 4.22 menunjukkan polarisasi elektrokimia kurva dari paduan magnesium AZ31 yang tidak dilapisi dan PEO-ST dilapisi dalam larutan SBF pada 37°C . Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.22 dan Tabel 4.5, Potensial korosi (E_{corr}) dari substrat dengan lapisan PEO bergeser ke arah positif sekitar 20 mV dibandingkan dengan substrat, dan kepadatan arus korosi (I_{corr}) berkurang dari $8.09 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ untuk substrat ke $3.07 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ untuk lapisan PEO. Untuk lapisan PEO-ST, potensial korosi menunjukkan perubahan signifikan ke arah positif dibandingkan dengan substrat (701 mV) dan kepadatan arus korosi menurun menjadi $5,23 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Ini menunjukkan bahwa lapisan PEO pada paduan magnesium AZ31 berfungsi sebagai penghalang terhadap elektrolit yang bersifat korosi dan pelapisan PEO-ST dapat meningkatkan ketahanan korosi pelapisan PEO. Ini karena lapisan seragam itu terbentuk pada permukaan lapisan PEO selama proses perlakuan yang berfungsi sebagai lapisan penghalang terhadap perantara korosif menembus lapisan. (Tang, 2013)

Hiromoto et al. Mengungkapkan pelapisan HA pada paduan magnesium juga ditemukan peningkatan ketahanan korosi. Lapisan HA melapisi Mg AZ91 dan didapatkan potensial korosi sekitar -1.55V (SCE) dan kerapatan arus anodik kurang dari 10^{-6} A/cm^2 di dalam 3,5% NaCl. Liu et al. membuat lapisan komposit oleh PEO dan pengendapan secara kimia, menemukan bahwa potensial korosi bergeser ke arah positif sekitar 130 mV.

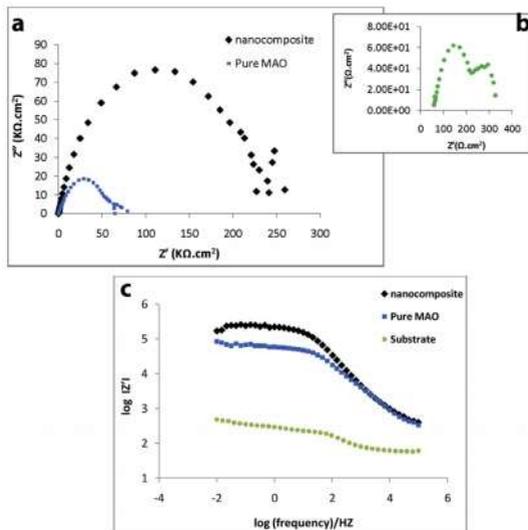
Pada penelitian yang dilakukan oleh (Lin, 2014) pada Gambar 4.23 kurva polarisasi yang berbeda dengan perbedaan perlakuan waktu oksidasi, voltase dan massa *hydroxyapatite*. Laju degradasi dari pelapisan menurun dengan meningkatnya konsentrasi HA di elektrolit harus dikaitkan dengan lapisan yang kurang seragam dan ketebalan lapisan.



Gambar 4.23 Kurva polarisasi lapisan yang mengandung HA dilapisi dengan MAO (a) 1 g/L-420 v – 5 menit (b) 3 g/L-420 v -5 menit (c) 5 g/L-420 v – 5 menit (d) 5 g/L-360 v – 5 menit (e) 5 g/L-420 v – 10 menit (f) 5 g/L-300 v – 5 menit (g) 5 g/L-420 v – 15 menit (Lin, 2014)

b. Hasil Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Menurut penelitian (Seyfoori, 2013) dibuktikan pada Gambar 4.24, menunjukkan ketahanan korosi total yang lebih besar untuk film nanokomposit dibandingkan dengan film PEO murni. Plot Nyquist dari kedua film nanokomposit dan PEO murni ditandai dengan sekitar dua setengah lingkaran kapasitif; ini mengungkapkan perilaku elektrokimia yang umum mengandung dua elemen fase konstan, sama dengan paduan magnesium lainnya. Selain itu, menurut Gambar 4.24 (b), ada dua busur berbeda di kurva nyquist pada media. Karena mengamati lubang-lubang kecil dipermukaan paduan magnesium murni, sehingga diyakini bahwa permukaan telah rusak selama uji EIS dan korosi pada substrat telah terjadi.

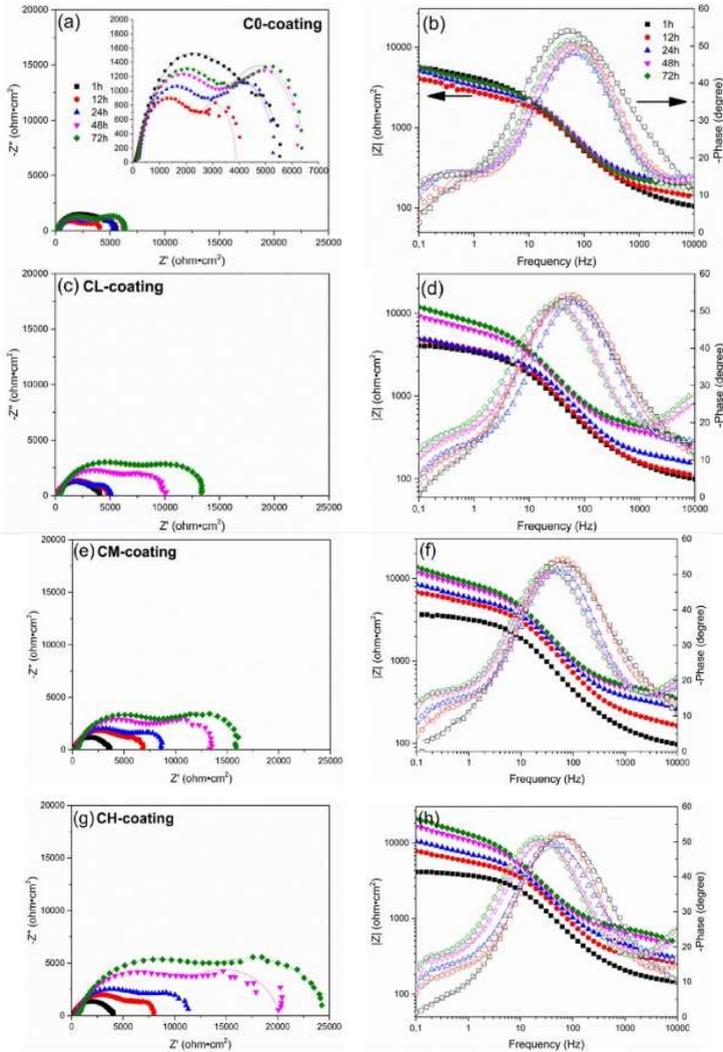


Gambar 4.24 (a, b) Nyquist dan (c) plot MAO murni, film nanokomposit dan paduan magnesium. (Seyfoori, 2013)

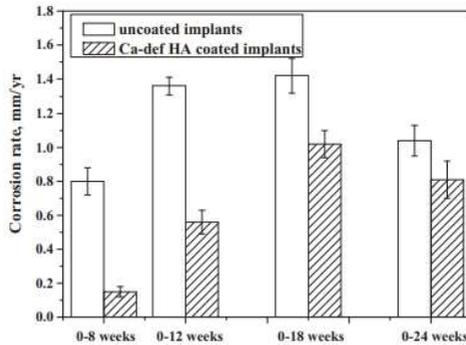
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) digunakan untuk menganalisis proses korosi dan degradasi pelapis dalam

larutan SBF pada $37,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ hingga 72 jam Plot Nyquist dan Bode pada Gambar. 4.25 membandingkan respons masing-masing dari empat pelapis PEO setelah waktu perendaman yang berbeda (1, 12, 24, 48 dan 72 jam). Pada awalnya, setelah 1 jam dalam larutan SBF, semua lapisan menampilkan pola loop ganda dalam plot Nyquist, yang bertepatan dengan kurva masing-masing dalam plot Bode di frekuensi menengah dan rendah. Plot Bode menunjukkan bahwa pada frekuensi tinggi ada tanda-tanda tertentu dari proses relaksasi ketiga. Konstanta waktu frekuensi tinggi ini dapat dikaitkan dengan respon dari lapisan luar PEO, sedangkan yang di frekuensi tengah menggambarkan respons dari lapisan penghalang dalam. Frekuensi rendah untuk aktivitas elektrokimia ditandai dengan cacat pada antarmuka logam/elektrolit. Penambahan HAp ke elektrolit PEO sangat meningkatkan impedansi total dari beberapa lapisan bahkan pada tahap awal perendaman.

Lapisan PEO tanpa HAp menunjukkan peningkatan dari nilai impedansi pada frekuensi rendah dan lapisan PEO dengan HAp menunjukkan efek yang jauh lebih besar mencapai hampir 10 kali lipat nilai lebih tinggi setelah 72 jam bila dibandingkan dengan impedansi awal. Ada peningkatan dari resistensi pori lapisan luar, respon impedansi resistif pada sekitar 1000 Hz, dengan waktu perendaman untuk pelapis yang mengandung partikel HAp. Hal ini menunjukkan bahwa ada penghalang penting lapisan luar yang tidak larut dan terbentuk di pori-pori terbuka sebagai akibat dari proses korosi dan transformasi komponen pelapis selama pencelupan dalam SBF. Partikel bebas menunjukkan nilai yang cukup stabil saat perendaman lapisan CL-, CM-, dan CH menunjukkan penurunan kapasitas. Penurunan tersebut dapat meningkatkan ketebalan lapisan penghalang atau penurunan luas permukaan lapisan yang terkena elektrolit melalui pori-pori di lapisan luar. Gambar 4.26 menggambarkan nyquist dan *bode plot* untuk pelapis PEO setelah durasi perendaman yang berbeda (Yang, 2017)

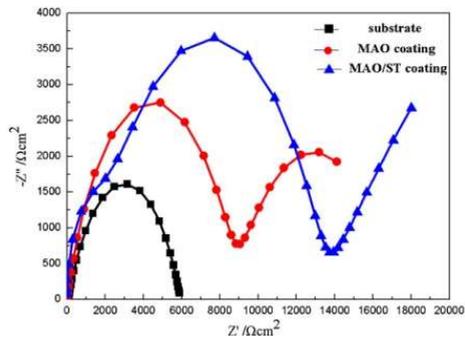


Gambar 4.25 Nyquist dan *bode plot* untuk pelapis PEO setelah durasi perendaman yang berbeda (a) (b) C0-, (c) (d) CL-, (e) (f) CM- dan (g) (h) CH-coating (Yang, 2017)



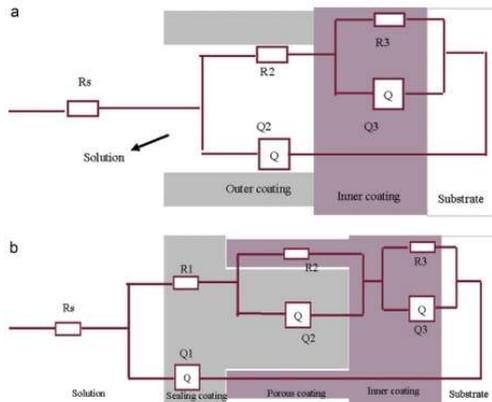
Gambar 4.26 Laju korosi in vivo dari magnesium tanpa dan berlapis HA pada implan. (Wang, 2011)

Pada Gambar 4.26 dapat dilihat bahwa tingkat korosi pada implan paduan Mg berlapis HA lebih rendah dari yang tidak dilapisi HA karena perlindungan pada lapisan. Terutama di 8 minggu pertama, laju korosi sampel yang dilapisi adalah 0,15 mm/tahun, sedangkan 0,80 mm/tahun untuk sampel yang tidak dilapisi. Laju korosi untuk kedua sampel meningkat dengan waktu implantasi dalam 18 minggu pertama, dan kemudian melambat mungkin disebabkan untuk pengendapan produk korosi dan kalsium fosfat. Perbedaan laju korosi antara kedua sampel menjadi lebih kecil karena lapisan secara bertahap dihancurkan. (Witte, 2005)



Gambar 4.27 Hasil pengujian EIS pada magnesium dan pelapisannya (Tang, 2013)

Pengukuran spektroskopi impedans elektrokimia (EIS) dilakukan dalam larutan SBF ditampilkan pada Gambar 4.27. Untuk lapisan PEO, diagram EIS dicirikan oleh loop kapasitif. Yang pertama sesuai dengan impedansi reaksi dan dapat dikaitkan dengan reaksi transfer muatan dari proses korosi magnesium. Yang kedua muncul pada frekuensi rendah dan untuk proses difusi melintasi lapisan korosi atau oksida anodik di permukaan. Untuk lapisan PEO-ST, loop kapasitif lain muncul dalam frekuensi tinggi yang mencerminkan efek penghalang oleh lapisan penghalang.



Gambar 4.28 Sirkuit (a) PEO (B) PEO-ST *coating* (Tang, 2013)

Sirkuit suntuik lapisan PEO dan PEO-ST ditunjukkan pada Gambar 4.28. Dari rangkaian ekivalen, impedansi yang diukur antara elektroda referensi (SCE) dan elektroda kerja (pelapis PEO) terdiri dari tiga bagian: elektrolit, lapisan berpori luar dan lapisan dalam. Untuk lapisan PEO-ST, rangkaian ekivalen terdiri dari empat bagian: R_s mewakili resistansi larutan elektrolit. R_1 dan konstanta elemen fase (CPE Q_1) sesuai dengan resistansi lapisan penghalang. R_2 adalah resistansi pori dan retak di lapisan berpori luar secara paralel dengan CPE Q_2 . R_3 adalah resistansi lapisan

seragam dalam lapisan PEO secara paralel dengan Q_3 . Hasil EIS sampel yang dilapisi dan tidak dilapisi ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Dari hasil EIS, dapat dilihat bahwa ketahanan korosi dari paduan magnesium meningkat jelas setelah perlakuan PEO, yang disebabkan oleh pembentukan lapisan keramik pada permukaannya. Ketahanan korosi PEO-ST jauh lebih tinggi daripada lapisan PEO, terutama itu meningkatkan resistensi korosi dari lapisan luar yang berpori pada lapisan PEO. Faktor yang mempengaruhinya sebagai berikut. Pertama, lapisan PEO-ST membuat lapisan demi lapisan, yang berfungsi sebagai lapisan penghalang. Kedua, larutan dapat menembus lapisan, masuk ke dalam mikropori dan *microcracks* dan menghalanginya. Ketahanan korosi lapisan berpori meningkat dibuktikan pada Tabel 4.7

Tabel 4.6 Komposisi elemen pada permukaan setelah pelapisan MAO-ST dan pencelupan dalam larutan SBF selama 1 hari dan 3 hari (Tang, 2013)

| Element | Atomic concentration (%) | |
|---------|--------------------------|------------|
| | SBF 1 day | SBF 3 days |
| O | 58.56 | 61.69 |
| Mg | 12.02 | 3.98 |
| P | 13.97 | 16.86 |
| Ca | 15.45 | 17.47 |

Tabel 4.7 Hasil EIS sampel yang dilapisi dan tidak dilapisi (Tang, 2013)

| Samples | R_s (Ωcm^2) | $Q_1 - Y_0$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$) | Q_{1-n} | R_1 (Ωcm^2) | $Q_2 - Y_0$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$) | Q_{2-n} | R_2 (Ωcm^2) | $Q_3 - Y_0$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$) | Q_{3-n} | R_3 (Ωcm^2) |
|---------|-------------------------------|---|-----------|-------------------------------|---|-----------|-------------------------------|---|-----------|-------------------------------|
| Sub | 5.1×10^3 | | | | | | | 1.55×10^{-3} | 0.81 | 5987 |
| MAO | 1×10^{-3} | | | | 8.09×10^{-7} | 0.7 | 8771 | 3.76×10^{-4} | 0.58 | 8340 |
| MAO-ST | 1×10^{-7} | 2.56×10^{-7} | 0.9 | 2447 | 1.03×10^{-7} | 0.8 | 1.1×10^4 | 4.72×10^{-4} | 0.71 | 8163 |

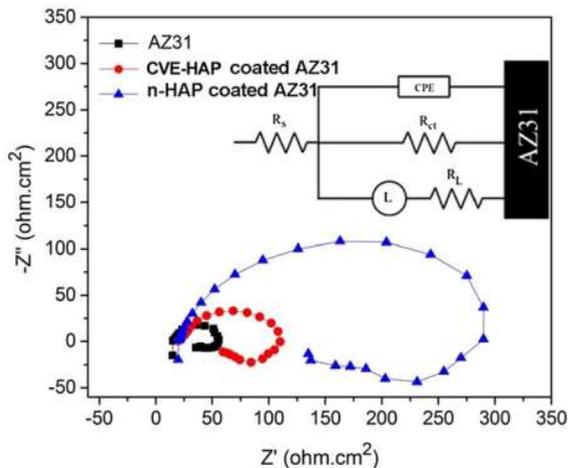
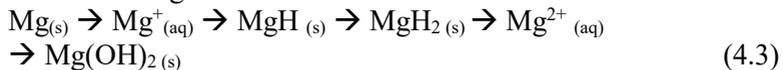
Tabel 4.8 Parameter elektrokimia yang mengandung HA dilapisi dengan PEO (a) 1 g/L-420 v – 5 menit (b) 3 g/L-420 v -5 menit (c) 5 g/L-420 v – 5 menit (d) 5 g/L-360 v – 5 menit (e) 5 g/L-420 v – 10 menit (f) 5 g/L-300 v – 5 menit (g) 5 g/L-420 v – 15 menit (h) *Bare ZK60* (Lin, 2014)

| Sampel | E_{corr} (V) | $I_{corr} \times 10^{-7}$ (Acm ⁻²) | $R_p \times 10^4$ (Ωcm^2) |
|----------------------|----------------|--|---|
| (a) 1-420-5 | -1.56 | 0.85 | 30.6 |
| (b) 3-420-5 | -1.49 | 1.38 | 18.9 |
| (c) 5-420-5 | -1.48 | 1.83 | 14.3 |
| (d) 5-420-10 | -1.39 | 2.28 | 11.4 |
| (e) 5-420-15 | -1.40 | 3.40 | 7.7 |
| (f) 5-300-5 | -1.57 | 4.05 | 6.4 |
| (g) 5-360-5 | -1.52 | 2.46 | 10.6 |
| (h) <i>Bare ZK60</i> | -1.49 | 118.20 | 0.4 |

Menurut penelitian yang dilakukan oleh (Lin, 2014) menunjukkan bahwa resistensi korosi dari paduan yang dilapisi jauh lebih tinggi dari tanpa dilapisi. Ketahanan korosi dari pelapisan menurun dengan meningkatnya konsentrasi HA dielektrolit harus dikaitkan dengan lapisan yang kurang seragam dan ketebalan lapisan. Dengan peningkatan tegangan, ketahanan korosi lapisan meningkat karena peningkatan ketebalan lapisan dan lapisan seragam. Disebabkan oleh retakan pada lapisan, dengan meningkatkan waktu oksidasi, ketahanan korosi lapisan sedikit menurun.

Pada penelitian yang dilakukan (Mohajernia, 2015) hasil pengukuran EIS direpresentasikan sebagai plot Nyquist di Gambar 4.29. R_s dan R_p masing-masing mewakili resistensi larutan dan resistensi polarisasi. R_p berbanding terbalik dengan kepadatan arus korosi, dan langsung sebanding dengan diameter loop kapasitif di plot Nyquist. Ada dua jenis sistem elektrokimia: (1) Reaksi Faradaic, yang menunjukkan muatan yang ditransfer

melintasi antarmuka yang dialiri listrik karena reaksi elektrokimia; dan (2) reaksi non-Faradaic, yang terutama terkait dengan pergerakan ion dan elektrolit reorientasi dipol pelarut pada antarmuka elektroda-elektrolit. Loop induktif frekuensi rendah dianggap berasal dari reaksi Faradaic yang mencakup antara teradsorpsi dalam pengurangan gas hidrogen, melepaskan produk oksidasi seperti Mg^{2+} atau $Mg(OH)_2$ dan mekanisme *pitting corrosion* pada persamaan (4.3) menunjukkan reaksi setengah sel anodik dengan kemungkinan untuk membentuk magnesium hidrida monovalen (MgH) tidak stabil dan cukup stabil magnesium hidrida divalen (MgH_2) sebagai zat antara. Reaksi-reaksi ini adalah hasil dari penggunaan diagram Pourbaix dari sistem $Mg-H_2O$



Gambar 4.29 Plot EIS dari lapisan n-HAP dan CVE-HAP dan AZ31 dalam larutan SBF. (Mohajernia, 2015)

Tabel 4.9 Parameter EIS yang dihitung dari rangkaian ekuivalen (Mohajernia, 2015)

| | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE | | i_{corr} (mA/cm ²) | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) |
|-------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | p ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | n | | |
| AZ31 | 15.841 | 40 | 60 | 0.95 | 0.96 | 42 |
| CVE coated AZ31 | 16.712 | 98 | 120 | 0.78 | 0.1 | 30 |
| n-HAP coated AZ31 | 16.144 | 295 | 25 | 0.80 | 0.07 | 9 |

c. Hasil Pengujian *Immersion*

Menurut penelitian (Seyfoori, 2013) kemampuan pembentukan apatit dari spesimen dengan cara direndam dalam larutan SBF (37 C, 5% CO₂ dan 90% RH). Seperti ditunjukkan pada Gambar 4.30 dan Tabel 4.10, jumlah apatit terbentuk pada permukaan nanokomposit lapisan setelah 3 hari perendaman tampaknya lebih besar dari pada film PEO murni. Faktor pertama dapat dikaitkan dengan sifat bioaktif dari hidroksiapatit dalam struktur film oksida, sehingga dapat menyebabkan nukleasi apatit melalui hidroksil dan Ca²⁺ dan PO₄³⁻ di permukaan. Faktor kedua, yang dapat mempengaruhi jumlah deposisi apatit adalah kekasaran permukaan dari pelapisan nanokomposit. Dengan demikian, menambahkan nanopartikel hidroksiapatit ke film oksida dapat secara efektif memperbaiki tulang seperti susunan apatit dan dapat memperkuat ikatan kimia antara implan dan jaringan yang lapisannya kaya akan Ca-P. Menurut (Kharaziha, 2009) pembentukan apatit dari kemampuan forsterit yang mengandung pelapis disebabkan oleh pembentukan gugus silanol (Si-OH⁻) pada permukaan lapisan sehingga kelompok-kelompok ini dapat menginduksi nukleasi apatit setelah direndam dalam larutan SBF.

Pada Gambar 4.31 membuktikan variasi dalam nilai pH larutan SBF. Degradasi paduan magnesium terkait dengan kenaikan pH larutan korosif. Oleh karena itu lebih banyak perubahan pH menunjukkan degradasi lebih lanjut dari paduan magnesium. Perubahan pH yang lebih kecil pada larutan SBF

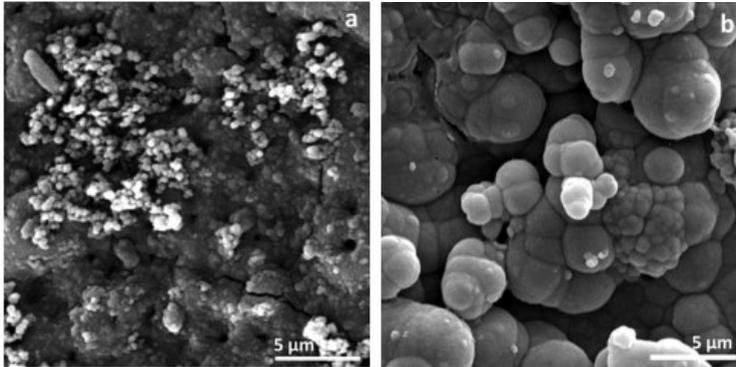
untuk pelapisan nanokomposit, lebih kecil jumlah Mg^{2+} diperoleh. Ini menunjukkan tingkat degradasi yang kurang dari lapisan nanokomposit dibandingkan dengan lapisan oksida murni. Karena itu, bisa disimpulkan bahwa peran nanopartikel HAp dalam perlindungan korosi substrat magnesium sangat signifikan.

Tabel 4.10 Jumlah apatit terbentuk pada permukaan nanokomposit lapisan (Seyfoori, 2013)

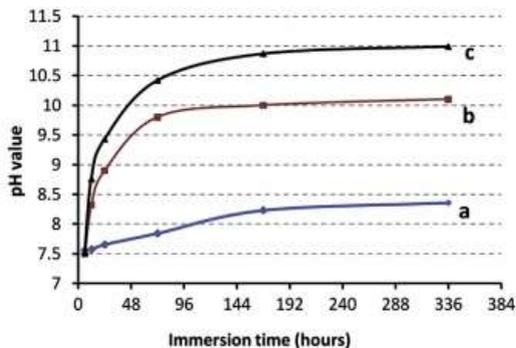
| Sample | R_s (Ω cm 2) | R_t (Ω cm 2) | $CPE_{1,T}$ | $CPE_{1,P}$ | R_t (Ω cm 2) | $CPE_{2,T}$ | $CPE_{2,P}$ |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------|
| Substrate | 60.76 | 180.2 | 3.2673E-5 | 0.7571 | 93.59 | 0.0014017 | 0.89166 |
| Pure MAO film | 256.3 | 61.140 | 3.8242E-7 | 0.6764 | 14.235 | 0.00016263 | 0.77724 |
| Nanocomposite film | 271.03 | 2654 | 9.937E-8 | 0.77331 | 72.506 | 1.0917E-5 | 0.87249 |

Tabel 4.11 Konsentrasi Ca dan P dengan variasi waktu perendaman

| Element (at) | Mg | Si | O | Ca | P | Nu | Cl | C |
|--------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Pure MAO film | 14.185 | 3.165 | 29.205 | 4.215 | 4.585 | 4.105 | 3.375 | 371.55 |
| Nanocomposite film | 5.256 | 2.726 | 21.126 | 9.796 | 8.446 | 4.159 | 2.266 | 462.86 |



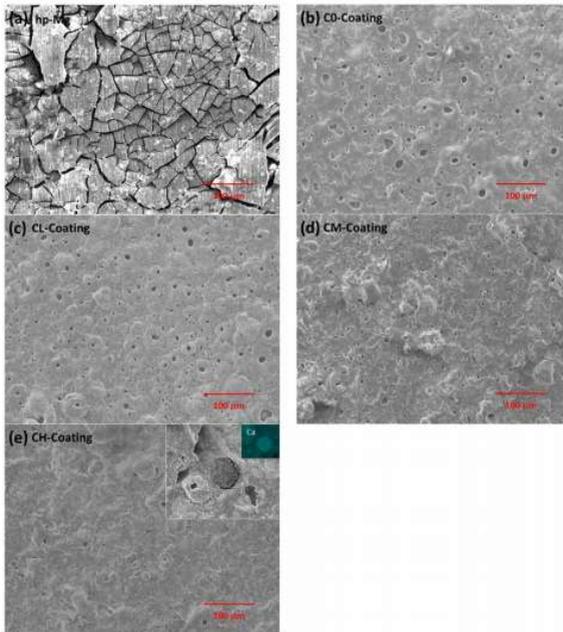
Gambar 4.30 Kemampuan pembentukan apatit (a) pure PEO dan (b) nanokomposit setelah penceupan selama 3 hari (Seyfoori, 2013)



Gambar 4.31 Perubahan nilai pH dari pencelupan ke larutan SBF (a) nanokomposit (b) PEO murni (c) paduan magnesium (Seyfoori, 2013)

Respon korosi jangka panjang dan kemampuan untuk menginduksi presipitasi HAp pada pelapisan dengan larutan SBF Gambar 4.32 membandingkan permukaan morfologi spesimen dilapisi magnesium dan PEO setelah 7 hari pencelupan dalam larutan SBF pada $37,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Setelah pengeringan, degradasi yang seragam dapat diamati pada substrat Mg, yaitu ditandai

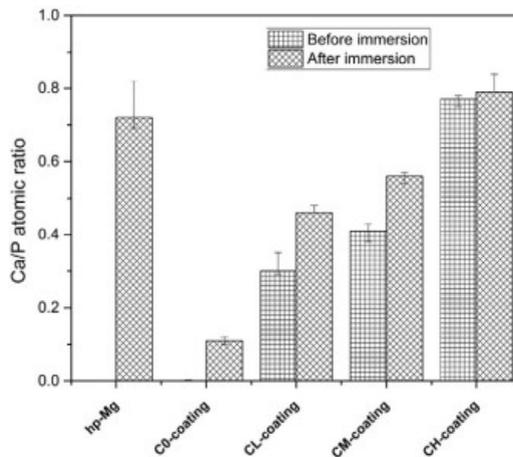
dengan banyak retak dan terkelupas di permukaan. Pada prinsipnya, Mg dapat dioksidasi menjadi ion Mg^{2+} oleh molekul H_2O di lingkungan sekitar, melepaskan H_2 dan mengendapkan $Mg(OH)_2$ pada permukaan sampel. Volume hidroksida yang diendapkan maka lapisan memiliki kecenderungan untuk menyusut, menghasilkan retak dan terkelupas pada permukaan Mg.



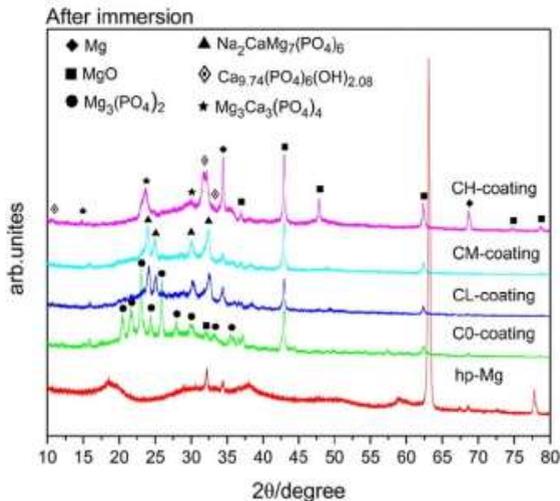
Gambar 4.32 Morfologi permukaan setelah pencelupan dalam larutan SBF dalam 7 hari pada $36,0 \pm 0,5^\circ C$ (a) hp-Mg (b) C0-, (c) CL-, (d) CM- dan (e) CH-coating (Yang, 2017)

Untuk sampel yang dilapisi PEO Gambar 4.32 (b-e), permukaan hanya mengungkapkan sedikit degradasi dibandingkan dengan yang sebelum pencelupan. Variasi dalam morfologi permukaan ini berkaitan erat dengan degradasi lapisan PEO, di mana tersembunyi ditutup pori-pori secara bertahap

terkena elektrolit. Ini karena MgO, komposisi utama pelapis PEO, tidak stabil dalam lingkungan air. Akibatnya, lapisan PEO juga menunjukkan sedikit degradasi seperti yang ditunjukkan oleh peningkatan jumlah dan pembesaran mikropori pada permukaan, karena degradasi selalu dimulai dari cacat ini. Di sisi lain, perlu diperhatikan juga bahwa korosi dan endapan lebih menguntungkan untuk disimpan sepanjang atau bahkan di dalam cacat ini (retak dan pori-pori), di mana nukleasi lebih mudah daripada di daerah yang halus. Karena kalsium fosfat mampu nukleasi dalam larutan SBF dan pada permukaan logam secara bersamaan (Habibovic et.al., 2002). Endapan ini pada permukaan sampel disarankan menjadi CaP senyawa. Cacat pada lapisan secara bertahap terhalang oleh endapan dan ini sebagian dapat berkontribusi pada peningkatan berturut-turut dalam impedansi lapisan pada Gambar 4.33.



Gambar 4.33 Rasio Ca/P sebelum dan sesudah pencelupan (Yang, 2017)



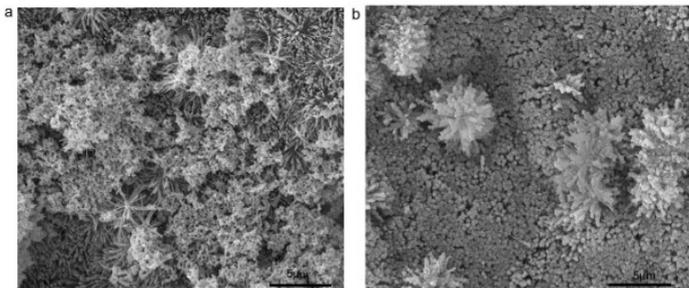
Gambar 4.34 Grafik GIXRD pada sampel PEO setelah 7 hari pencelupan (Yang, 2017)

Pada Gambar 4.34 menampilkan grafik GIXRD pada sampel setelah 7 hari perendaman, rasio atom Ca / P mengalami peningkatan untuk semua sampel uji. Bare Mg menunjukkan pengendapan Ca^{2+} dan HPO_4^{2-} ke permukaan. Namun demikian, senyawa CaP kristal, sebagian besar korosi yang dihasilkan adalah nano-kristal atau fase amorf untuk sampel Mg.

Berdasarkan (Cao dan Pamela Habibovic et al., 2008) Mg^{2+} secara kinetik menghambat nukleasi dan pertumbuhan HAP. Ketika konsentrasi Mg^{2+} di bawah 35 persentase atom, pertumbuhan kristal terhambat, dan di atas nilai ini maka endapan benar-benar amorf. (Bigi et.al, 1993) Oleh karena itu, keberadaan fase amorf menunjukkan laju degradasi yang cepat (lebih dari 35 persentase atom Mg^{2+} dilepaskan di permukaan) substrat Mg dalam larutan SBF. Sebaliknya, C0-, CL- dan CM- hanya mengungkapkan beberapa perubahan kecil dalam komposisi fasa, yang menunjukkan stabilitas pelapisan. Secara khusus, Mg_3Ca_3

$(\text{PO}_4)_4$ terdeteksi pada lapisan-CH dengan jumlah Ca yang tinggi. Pengenalan fase baru menunjukkan bahwa Na^+ dan bagian Mg^{2+} dalam $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ disubstitusi oleh Ca^{2+} baik dari fase amorf lapisan atau larutan SBF. Persentase Ca yang lebih tinggi dalam lapisan memfasilitasi transformasi ini dan zat yang baru untuk menutup pori-pori dalam lapisan, menghasilkan peningkatan impedansi. Maka dari itu, penambahan partikel HAP ke dalam pelapis PEO akan menurunkan laju degradasi.

Lapisan HA yang ideal untuk implan ortopedi adalah yang memiliki porositas rendah, kohesif, daya rekat yang baik pada substrat, kristalinitas tinggi, kemurnian kimia yang tinggi, dan stabilitas fasa. Paling umum, itu tingkat kristalinitas dalam lapisan HA adalah sekitar 65-70% (Tsui et al., 1998a). Lapisan HA yang sangat kristalin menunjukkan laju kelarutan rendah secara *in vitro*, dengan lebih sedikit resorpsi dan lebih banyak kontak tulang langsung *in vivo*. HA amorf mengalami penyesuaian cepat di lingkungan fisiologis. Karena itu, HA dengan kristalinitas rendah dengan cepat menjadi lemah dan dapat meningkatkan respons inflamasi (Tsui et al., 1998b). Oleh karena itu diinginkan untuk memiliki derajat kristalinitas yang tinggi dalam pelapis HA, meskipun kehadirannya kecil jumlah HA amorf pada permukaan pelapis dapat meningkatkan manfaat aktivitas fisiologis. (Choudhury, 2012)



Gambar 4.35 Morfologi permukaan dari pelapisan PEO-ST dan pencelupan dalam larutan SBF selama (a) 1 hari (b) 3 hari (Tang, 2013)

Pada Gambar 4.35 menunjukkan gambar SEM dari lapisan PEO-ST setelah direndam dalam SBF untuk 1 dan 3 hari. Setelah direndam dalam SBF selama 1 hari, beberapa partikel seperti bola mengendap pada *microflowers*, menempel pada *microrods* dan berkumpul. Tetapi *microflowers* dan *microrods* asli masih dapat dibedakan dengan meningkatkan waktu perendaman menjadi 3 hari, maka *microflowers* menghilang. Permukaan *collaroid* dapat diamati pada SEM. Sementara film ini sepenuhnya tertutup dengan lapisan endapan. Perubahan morfologi permukaan setelah perendaman 3 hari tidak begitu jelas.

Hasil EDS menunjukkan adanya lapisan baru dengan komposisi Ca, P dan O dibuktikan dengan Tabel 4.11. Konsentrasi Ca dan P meningkat dengan meningkatnya waktu perendaman. Rasio atom Ca ke P adalah lebih rendah dari 1,67, yang menunjukkan bahwa endapan mungkin apatit *Cadeficient*. Hasil menunjukkan bahwa lapisan PEO-ST memiliki kemampuan hebat dalam pembentukan apatit setelah direndam dalam larutan SBF. (Tang, 2013)

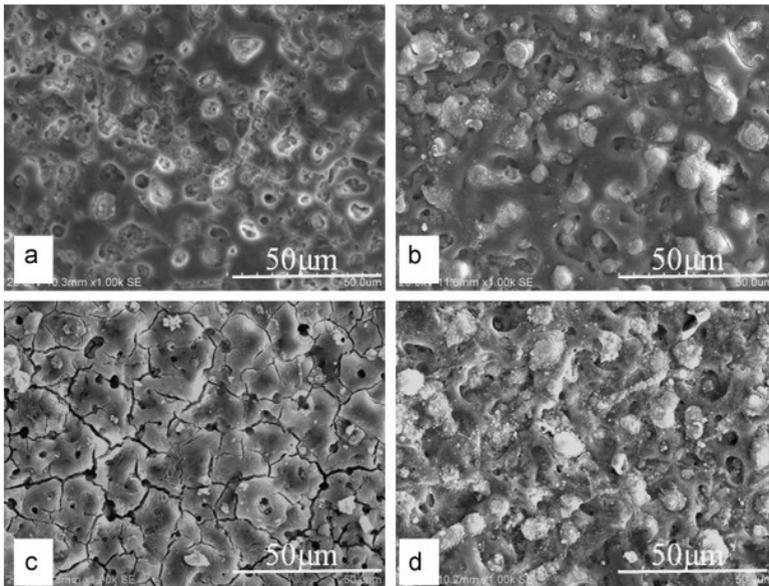
Menurut penelitian yang dilakukan oleh (Lin, 2014) menunjukkan bahwa lapisan pada paduan magnesium yang dapat terbiodegradasi berpengaruh pada kemampuan perlindungan jangka panjang sangat penting. Struktur awal (seragam dan ketebalan), stabilitas lapisan kimia, kemampuan pembentukan material dan apatit adalah tiga yang mempengaruhi secara kritis faktor untuk kemampuan perlindungan jangka panjang dari pelapisan dalam lingkungan fisiologis. Lapisan akan menjadi lebih seragam dengan memasukkan HA ke dalamnya. Pada Gambar 4.36. Distribusi Mg, P dan Ca melintasi lapisan P dan HA-P setelah 30 hari perendaman stabil secara kimiawi di lingkungan fisiologis. MgO adalah fase umum dalam lapisan PEO, yang tidak stabil di elektrolit. Dengan demikian penggabungan HA akan berubah komposisi fase dan meningkatkan stabilitas kimia lapisan MAO.

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.36 dan Gambar 4.37, lapisan P retak setelah perendaman, menunjukkan bahwa

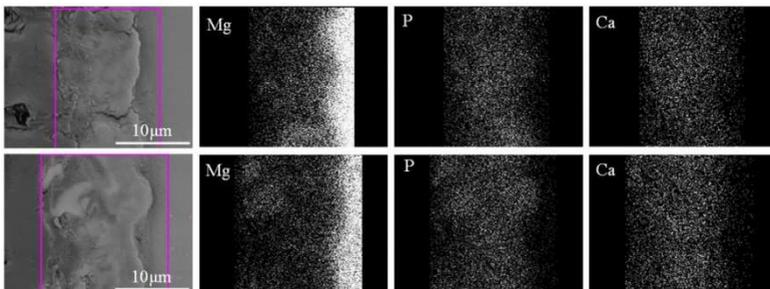
elektrolit menembus ke dalam lapisan melalui lubang mikro. Lapisan HAP tetap utuh setelah perendaman, karena itu HA tersebar di sisi luar lapisan, membentuk penghalang untuk elektrolit. Setelah perendaman, tidak ada endapan yang ditemukan pada permukaan lapisan P, namun, 10,48% Ca dideteksi untuk lapisan P. EDS pada Tabel 4.12 menunjukkan bahwa Ca didistribusikan di seluruh lapisan P. Ca deposisi dalam lapisan P disebabkan oleh peningkatan pH di sekitar lapisan karena degradasi substrat Mg dan MgO dalam lapisan. Lapisan HAP menunjukkan kemampuan untuk menginduksi pembentukan apatit di permukaan. Dapat disimpulkan bahwa resistensi korosi dan bioaktivitas permukaan lapisan PEO meningkat dengan penggabungan HA.

Tabel 4.12 Komposisi unsur pelapis P dan HA-P setelah 30 hari perendaman (%) (Lin, 2014)

| Coatings | O | Mg | P | F | K | Ca | Zn |
|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| P | 51.20 | 19.14 | 17.40 | – | 0.38 | 10.48 | 1.41 |
| HA-P | 48.42 | 13.73 | 16.87 | 5.98 | – | 13.94 | 1.07 |

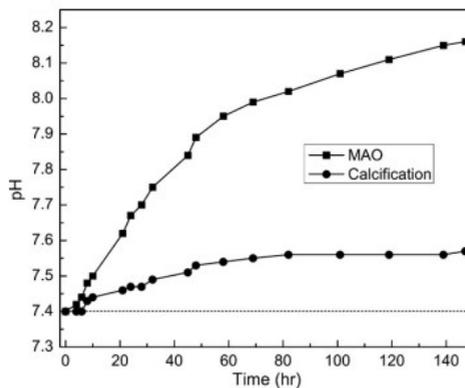


Gambar 4.36 Morfologi permukaan lapisan P (a, c) dan HA-P (b, d) sebelum (a, b) dan setelah (c, d) setelah 30 hari perendaman. (Lin, 2014)



Gambar 4.37 Distribusi Mg, P, dan Ca pada lapisan P (atas) dan HA-P (bawah) setelah 30 hari perendaman. (Lin, 2014)

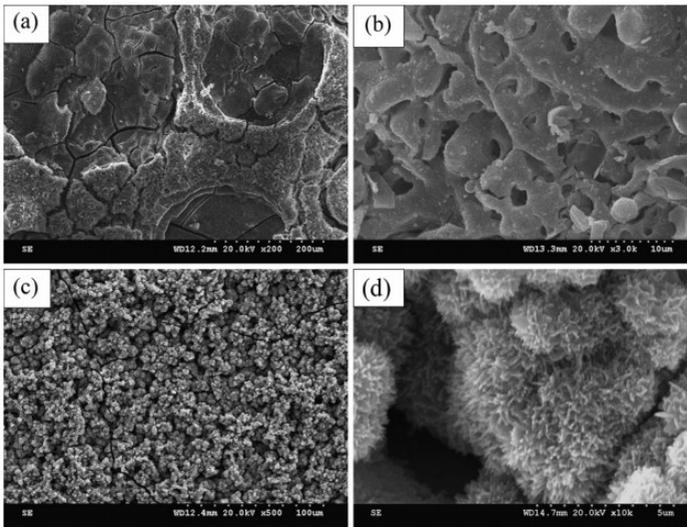
Menurut (Liu, 2011) pada penelitiannya dengan spesimen direndam dalam SBF selama 147 jam, pH SBF dipantau, dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.38. Substrat mengalami peningkatan cepat dalam nilai pH dalam perendaman awal, dan kemudian pH meningkat secara bertahap dalam perendaman lebih lanjut. Sampel terkalsifikasi menunjukkan peningkatan lambat dalam pH dalam 45 jam pertama setelah perendaman dalam SBF, dan akhirnya mendekati nilai konstan sekitar 7,56. Peningkatan nilai pH sedikit akan membuat pengaruh pada kondisi fisiologis.



Gambar 4.38 Nilai pH SBF sebagai fungsi waktu perendaman dengan sampel kalsifikasi dan substrat. (Liu, 2011)

Morfologi dari substrat yang dilapisi dan tidak dilapisi sesudahnya pencelupan dalam SBF selama 147 jam ditunjukkan pada Gambar 4.39. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 4.39 (a) bahwa ada morfologi khas pada Gambar 4.39 (a) telah dihancurkan dan beberapa porositas muncul pada permukaan yang menyatakan bahwa lapisan PEO telah larut selama proses pencelupan. Pada perbesaran yang lebih tinggi, dapat ditemukan itu beberapa endapan granular pada lapisan PEO, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.39 (b). Dari Gambar 4.39 (c) karakteristik kristal serpihan seperti DCPD (Gambar 4.10a) telah menghilang, menunjukkan bahwa DCPD terbentuk pada

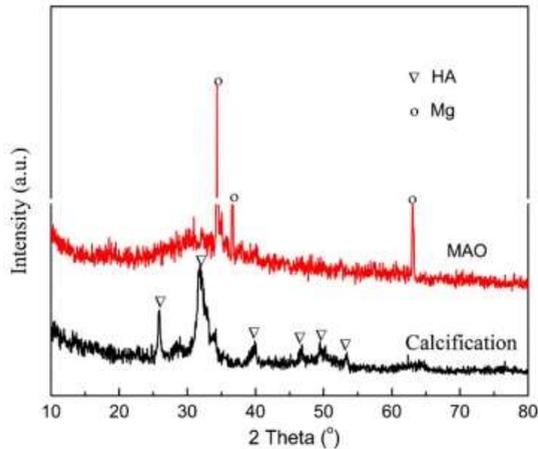
permukaan substrat telah larut ke dalam SBF. Sedangkan kristal berbentuk bola masih terdapat pada permukaan substrat, menunjukkan bahwa kristal berbentuk bola stabil selama dalam larutan SBF. Gambar 4.39 (d) memberikan perbesaran yang lebih tinggi dari lapisan sampel. Struktur berpori yang muncul pada Gambar 4.10(c) telah berubah menjadi struktur tongkat jarum dan beberapa endapan baru terbentuk pada permukaan terkalsifikasi dari SBF.



Gambar 4.39 Morfologi sampel dan substrat setelah direndam SBF (a) substrat; (B) perbesaran yang lebih tinggi dari (a); (c) sampel kalsifikasi; (d) lebih tinggi perbesaran (c). (Liu, 2011)

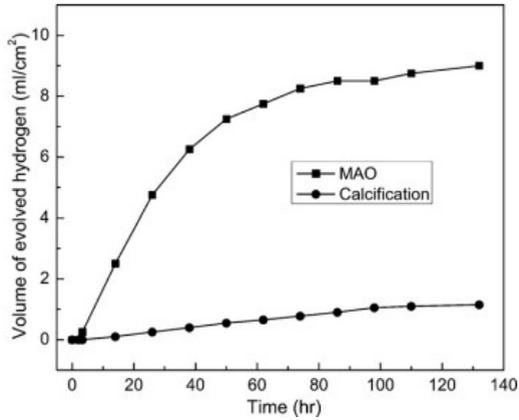
Grafik XRD diperoleh dari spesimen setelah direndam SBF selama 147 jam ditunjukkan pada Gambar 4.40. Puncak difraksi dekat 32° mewakili dalam grafik XRD kecuali puncak Mg. Adanya puncak difraksi dalam grafik XRD sesuai dengan struktur amorf. Untuk sampel yang dilapisi, semuanya puncak diidentifikasi sebagai HA. Hasilnya menunjukkan bahwa yang

baru membentuk endapan pada permukaan lapisan yang dikalsifikasi selama perendaman adalah HA.



Gambar 4.40 Spektrum XRD spesimen setelah direndam dalam SBF selama 147 jam. (Liu, 2011)

Pada Gambar 4.41 mengilustrasikan kurva polarisasi potensiodinamik dari substrat dengan dan tanpa lapisan kalsium fosfat dalam SBF. Ketahanan korosi sampel terkalsifikasi lebih tinggi dari pada substrat, karena nilai potensial korosi adalah -1.45 V dan -1.58 V masing-masing untuk sampel yang dikalsifikasi dan substrat. Ini menunjukkan bahwa aktivitas elektrokimia menurun. Selain itu, kepadatan lebih rendah yang menunjukkan bahwa laju korosi yang pertama lebih rendah daripada yang terakhir. Lapisan kalsium fosfat adalah menguntungkan untuk meningkatkan ketahanan korosi media dalam SBF.



Gambar 4.41 Kurva polarisasi potensiodinamik dari substrat dengan dan tanpa lapisan kalsium fosfat (Liu, 2011)

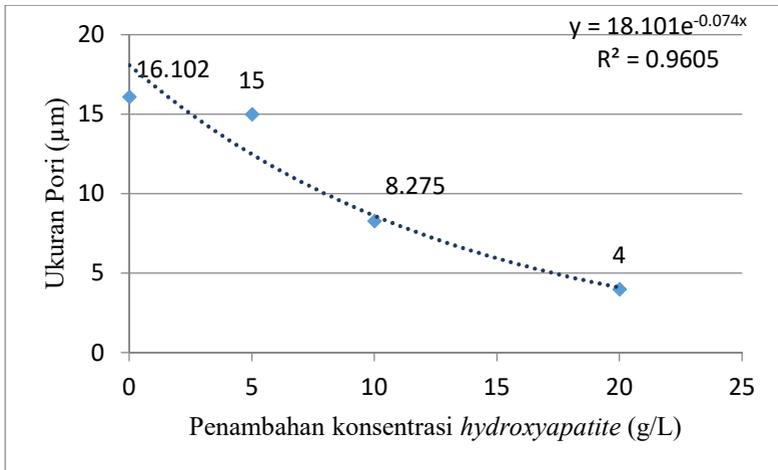
4.2 Pembahasan

4.2.1 Analisis Morfologi

Dari hasil beberapa jurnal yang sudah di *review* di atas, dapat diketahui bahwa tiap paduan magnesium menghasilkan perbedaan pada morfologi yang bervariasi yang ditunjukkan pada Tabel 4.13

Tabel 4. 13 Perbandingan hasil morfologi

| Paduan Magnesium | Metode | Hasil Morfologi | Referensi |
|---------------------|--|---|------------------------|
| Mg AZ31 | PEO dengan arus 0.02A cm ⁻² selama 15 menit | Ukuran pori = 8,275 μm Ketebalan = 3,52 μm | Seyfoori, dkk (2013) |
| Magnesium komersial | PEO dengan arus 50 mA/cm ² selama 10 menit (20g/l HA) | Ukuran pori = 4-7 μm Ketebalan = 43,9 ± 4,8 μm (0 g/L) 36,8 ± 1,2 μm (5 g/L) 36,8 ± 3,4 μm (10 g/L) 33,1 ± 2,1 μm (20 g/L) | Yang, dkk (2017) |
| Mg AZ31 | PEO + Electrodeposition dengan potensial -3000mV dan <i>duty cycle</i> 0.2 s | Ketebalan dengan EPD = 7,413 μm Ketebalan tanpa EPD = 11,981 μm | Mohajernia, dkk (2015) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400V selama 10 menit dengan <i>duty ratio</i> 10% | Ukuran pori = 15-20 μm Ketebalan dengan HA = 39,977 μm Ketebalan tanpa HA = 22,352 μm | Tang, dkk (2013) |
| Mg AZ31 | PEO + EPD 1,5A dengan potensial 550v selama 5 menit (5g/L HA) | Ukuran pori dengan HA = 3,366 μm Ukuran pori tanpa HA = 10,655 μm Ketebalan = 91 ± 4 μm | Sreekanth, dkk (2012) |
| Mg ZK60 | PEO dengan komposisi HA (1, 3 dan 5 g / L), tegangan (300, 360, dan 420 V) dan waktu (5, 10, dan 15 menit) | 5 g/L HA – 420V - 5 Ukuran pori = 4,046 μm Ketebalan = 16,099 μm | Lin, dkk (2014) |
| Mg AZ91D | PEO dengan 400 V selama 5 menit dan 450 V selama 5 menit | Ukuran pori = 2-3 μm Ketebalan = 20,397 μm | Liu, dkk (2011) |



Gambar 4.42 Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap ukuran pori

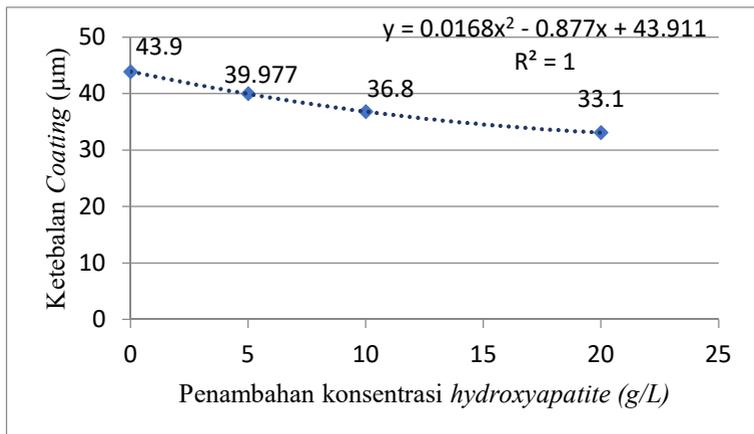
Tabel 4. 14 Perbandingan hasil ukuran pori setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*

| Paduan Magnesium | Metode | Hasil Morfologi | Referensi |
|---------------------|--|--|---------------------|
| Magnesium komersial | PEO dengan arus 50 mA/cm ² selama 10 menit | Ukuran pori = 4-7 μm (20 g/L) Ukuran pori = 16.102 μm (0 g/L) | Yang,dkk (2017) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400V selama 10 menit dengan <i>duty ratio</i> 10% HA = 5 g/L | Ukuran pori = 15-20 μm | Tang,dkk (2013) |
| Mg AZ31 | PEO dengan arus 0.02A cm ⁻² selama 15 menit HA = 10 g/L | Ukuran pori = 8,275 μm | Seyfoori,dkk (2013) |

Pada Tabel 4.13 menunjukkan hasil *review* 8 jurnal terhadap morfologi. Dari analisa ukuran pori pada Gambar 4.42

menunjukkan dengan adanya penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* menyebabkan ukuran mikropori menjadi lebih kecil. Pada Tabel 4.14 merupakan rangkuman *paper* dalam grafik setiap penambahan konsentrasi *Hydroxyapatite* pada Gambar 4.42. Pada mikropori spesimen yang di PEO tanpa menggunakan *hydroxyapatite* ukuran mikropori sebesar 16.102 μm , jauh lebih besar daripada spesimen yang di PEO dengan *hydroxyapatite* yang hanya sebesar 15 μm , 8.275 μm , dan 4 μm secara berurutan. Trendline yang digunakan adalah eksponensial. Setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* sedikit maka dapat menurunkan ukuran pori secara eksponensial.

Ukuran mikropori ini berbanding lurus dengan ukuran *plasma discharge* yang terbentuk pada saat proses PEO. Penambahan *hydroxyapatite* dapat menurunkan arus yang digunakan dalam proses PEO. Dengan menurunnya intensitas arus yang digunakan menyebabkan ukuran dari *plasma discharge* menjadi lebih kecil dan seragam di permukaan logam. Maka dari itu ukuran dari mikropori menjadi lebih kecil dengan adanya penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*.



Gambar 4.43 Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap ketebalan *coating*

Tabel 4. 15 Perbandingan hasil ketebalan setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*

| Paduan Magnesium | Metode | Hasil Morfologi | Referensi |
|---------------------|--|---|-----------------|
| Magnesium komersial | PEO dengan arus 50 mA/cm ² selama 10 menit | Ketebalan = 43,9 ± 4,8 μm (0 g/L) 36,8 ± 1,2 μm (5 g/L) 36,8 ± 3,4 μm (10 g/L) 33,1 ± 2,1 μm (20 g/L) | Yang,dkk (2017) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400V selama 10 menit dengan <i>duty ratio</i> 10% HA = 5 g/L | Ketebalan dengan HA = 39,977 μm Ketebalan tanpa HA = 22,352 μm | Tang,dkk (2013) |

Hasil analisa ketebalan *coating* ditunjukkan pada Gambar 4.43 dan didukung pada Tabel 4.15 berisi rangkuman *paper* dalam grafik setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*. Grafik tersebut menunjukkan dengan adanya penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* menyebabkan ketebalan menjadi menurun namun permukaan lebih seragam. Pada mikropori spesimen yang di PEO tanpa menggunakan *hydroxyapatite* ketebalan *coating* sebesar 43.9 μm, jauh lebih besar daripada spesimen yang di PEO dengan *hydroxyapatite* yang hanya sebesar 39.977 μm, 36.8 μm, dan 33.1 μm secara berurutan. Trendline yang digunakan adalah polinomial orde 2. Setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* sedikit maka dapat menurunkan ketebalan *coating* secara kuadratik.

Perbedaan hasil ketebalan disebabkan karena arus yang digunakan pada spesimen PEO tanpa *hydroxyapatite* lebih besar daripada spesimen PEO dengan *hydroxyapatite*. Arus yang terdapat pada spesimen PEO tanpa *hydroxyapatite* sangat besar yang menyebabkan banyak titik *discharge channel* yang merupakan titik munculnya percikan plasma pada permukaan lapisan sehingga pertumbuhan lapisan oksida pada spesimen berlangsung cepat. Pertumbuhan pada lapisan akan terjadi sampai

titik maksimum yang bisa dicapai dengan kondisi elektrolit dan potensial yang konstan (Jiang, 2005). Selain itu, dengan penambahan dan peningkatan konsentrasi *hydroxyapatite* maka cacat yang ada di lapisan luar cenderung diminur dan lapisan terlindungi. Morfologi penampang menunjukkan partikel *hydroxyapatite* dapat mempengaruhi perilaku pelepasan dan mengubah komposisi pelapis (Lu, 2016) Walaupun tebalnya lapisan dapat memproteksi lapisan lebih baik, namun apabila ketebalan yang dihasilkan tersebut terdapat pori atau rongga untuk elektrolit dari luar dapat masuk ke dalam lapisan. Hal itu akan merugikan substrat, karena lapisan yang baik tidak hanya dinilai dari lapisan tebal namun juga terbebas dari *defect*. (Wang, 2010)

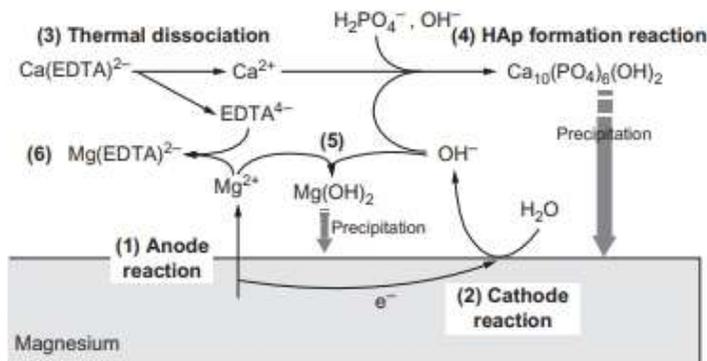
Dari hasil data diatas dapat diketahui morfologi terbaik yang dilakukan oleh (Yang, 2017). Dibuktikan dengan morfologi permukaan dan penampang dari paduan magnesium dilapisi hidroksiapatit, lapisan memiliki ketebalan $33,1 \pm 2,1 \mu\text{m}$ dan. Didapatkan bahwa area porositas tanpa *hydroxyapatite* sebesar 37,028% sedangkan dengan penambahan *hydroxyapatite* sebesar 26,777%. Ukuran pori dengan *hydroxyapatite* = 4-7 μm .

Setelah melakukan *review* beberapa paduan terlihat bahwa *hydroxyapatite* cukup berpengaruh terhadap proses PEO. Berpengaruh dari jumlah dan ukuran pori yang menurun, permukaan lebih seragam, dan ketebalan meningkat. Menurut (Lu, 2016) dengan penambahan dan peningkatan konsentrasi partikel HA maka cacat yang ada di lapisan luar cenderung diminur dan lapisan terlindungi. Morfologi penampang menunjukkan partikel HA dapat mempengaruhi perilaku pelepasan dan mengubah komposisi pelapis.

Semua permukaan yang di lapisi memiliki morfologi permukaan khas dari *Plasma Electrolytic Oxidation*. Ditandai oleh mikropori, *microcracks*, dan *deposition of molten oxide*. Hal ini terbentuk karena oksida keluar dari saluran pembuangan dan pepadatan selanjutnya oleh elektrolit saat mencapai permukaan lapisan. Dengan adanya *hydroxyapatite* maka jumlah dan ukuran

pori-pori di permukaan cenderung menurun, mengurangi *discharge spark* dan permukaan menjadi lebih seragam sehingga mengurangi cacat pada lapisan PEO. (Yang, 2017). *Hydroxyapatite* berperan penting dalam proses pelapisan PEO. Kristalografi hidroksiapatit (HA) adalah kisi dominan struktur jaringan keras (Paital, 2009). Apabila tanpa melibatkan *hydroxyapatite* maka keseluruhan struktur berukuran mikron, tidak homogen, beberapa retakan dan berserat lubang.

Keramik berbasis Ca-P dianggap sebagai bioaktif karena membentuk ikatan kimia langsung dengan tulang. Keramik berbasis Ca-P banyak digunakan sebagai bioaktif lapisan karena memiliki kesamaan dengan fase mineral hidroksiapatit hadir di tulang dan gigi manusia (Paital, 2009). Namun, HAp bukan kandidat yang cocok untuk aplikasi implan yang menahan beban di ortopedi karena sifat mekaniknya yang buruk. Namun, HAp dapat digunakan sebagai bahan pelapis pada implan logam untuk meningkatkan biokompatibilitas (Sun, 2001).



Gambar 4.44 Skema yang menunjukkan mekanisme presipitasi HA pada magnesium (Kannan, 2015)

Pada Gambar 4.44 menunjukkan skema mekanisme presipitasi HA pada magnesium. Mekanisme presipitasi HA pada

magnesium dimulai dengan reaksi anoda, reaksi katoda, *thermal dissociation*, dan reaksi pembentukan HA

Magnesium adalah elemen penting dalam tubuh dan faktor pendamping bagi banyak enzim. Jumlah magnesium yang tinggi ($> 1,05 \text{ mmol / L}$) dalam cairan tubuh dapat menyebabkan komplikasi (Witte, 2005).

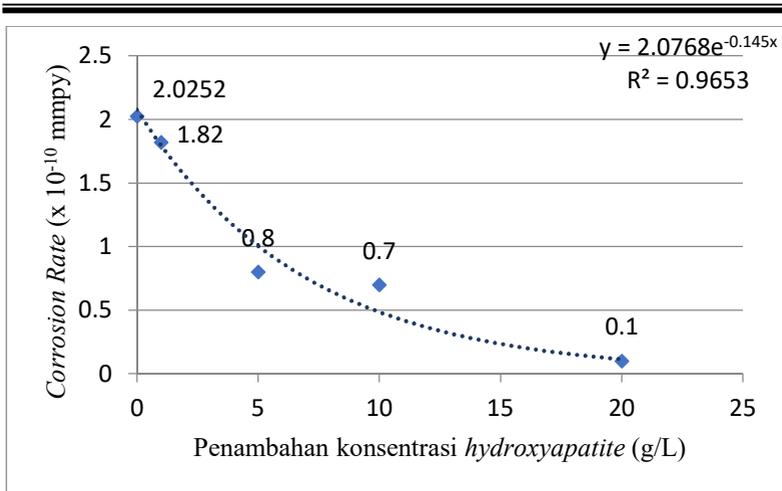
4.2.2 Analisis Laju Degradasi

Berdasarkan beberapa jurnal yang sudah di *review* di atas, dapat diketahui bahwa tiap paduan magnesium menghasilkan perbedaan pada tahanan permukaan dan laju degradasi yang bervariasi yang ditunjukkan pada Tabel 4.16

Tabel 4. 16 Perbandingan hasil laju degradasi

| Paduan Magnesium | Metode | Hasil Laju degradasi | Referensi |
|---------------------|--|---|-----------------------|
| Mg AZ31 | PEO dengan arus 0.02 A cm^{-2} selama 15 menit | $I_{\text{corr}} = -1.236 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ $E_{\text{corr}} = 1.236 \text{ E-7 V}$ $R_p = 2.256 \text{ E5 } \Omega \text{cm}^2$ $CR = 0,0026 \times 10^{-7} \text{ mm/yr}$ | Seyfoori,dkk (2013) |
| Magnesium komersial | PEO dengan arus 50 mA/cm^2 selama 10 menit (20g/l HA) 72 jam perendaman | nukleasi dan pengendapan kalsium fosfat meningkatkan resistensi dari lapisan luar. Peningkatan impedansi 10 kali lipat lebih tinggi, impedansi resistif sekitar 1000Hz | Yang,dkk (2017) |
| Mg AZ31 | PEO + Electrodeposition dengan potensial -3000mV dan <i>duty cycle</i> 0.2 s | $I_{\text{corr}} = 0.07 \text{ mA/cm}^2$ $R_p = 295 \Omega \text{cm}^2$ $CR = 0,0015 \times 10^{-8} \text{ mm/yr}$ | Mohajemia, dkk (2015) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400V selama 10 menit dengan <i>duty ratio</i> 10% | kapasitif lain muncul dalam frekuensi tinggi yang mencerminkan efek penghalang $E_{\text{corr}} = -0.76 \text{ V}$ $I_{\text{corr}} = 4.21 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ | Tang,dkk (2013) |

| | | | |
|----------|--|--|-----------------------|
| | | $CR = 0,0088 \times 10^{-7} \text{ mm/yr}$ | |
| Mg AZ31 | PEO + EPD 1,5A dengan potensial 550v selama 5 menit (5g/L HA) | pH 4.5; $E_{corr} = 73.283V$ $I_{corr} = 7.76 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ pH 7.4; $E_{corr} = -1226.1V$ $I_{corr} = 3.64 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ $CR = 0,0768 \times 10^{-7} \text{ mm/yr}$ | Sreekanth, dkk (2012) |
| Mg ZK60 | PEO dengan komposisi HA (1, 3 dan 5 g / L), teganganyang diberikan (300, 360, dan 420 V) dan waktu (5,10, dan 15 menit) 30 hari perendaman | Lapisan HA-P tetap utuh setelah perendaman, karena HA tersebar di sisi luar lapisan, membentuk penghalang untuk elektrolit $E_{corr} = -1.56V$ $I_{corr} = 0.85 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ $R_p = 30.6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ $CR = 0,0018 \times 10^{-8} \text{ mm/yr}$ | Lin, dkk (2014) |
| Mg AZ91D | PEO dengan 400 V selama 5 menit dan 450 V selama 5 menit | $E_{corr} = -1.45v$ | Liu, dkk (2011) |
| Mg AZ91 | PEO dalam 3,5% NaCl | $I_{corr} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ $CR = 0,0021 \times 10^{-8} \text{ mm/yr}$ | Hiromoto, dkk (2011) |
| Mg-Zn-Ca | <i>Deposition</i> dengan 10 and 20 mA/cm^2 | 8 minggu pertama, laju korosi sampel yang dilapisi adalah 0,15 mm/tahun, sedangkan 0,80 mm/tahun untuk sampel yang tidak dilapisi | Wang, dkk (2011) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400v | $I_{corr} = 4,21 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ $CR = 0,0009 \times 10^{-7} \text{ mm/yr}$ | Tang, dkk (2013) |



Gambar 4.45 Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* terhadap laju degradasi

Tabel 4. 17 Perbandingan hasil laju degradasi setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*

| Paduan Magnesium | Metode | Hasil Laju degradasi | Referensi |
|------------------|---|--|-----------------------|
| Mg AZ31 | PEO + Electrodeposition dengan potensial - 3000mV dan <i>duty cycle</i> 0.2 s | CR dengan HA = $0,0015 \times 10^{-8}$ mm/yr CR substrat = 2.0252×10^{-10} mm/yr | Mohajemia, dkk (2015) |
| Mg ZK60 | PEO dengan komposisi HA (1, 3 dan 5 g / L), tegangan (300, 360, dan 420 V) dan waktu (5, 10, dan 15 menit) 30 hari perendaman | CR = $0,0018 \times 10^{-8}$ mm/yr | Lin, dkk (2014) |
| Mg AZ31 | PEO dengan 400V selama 10 menit dengan <i>duty ratio</i> 10% | CR = $0,0088 \times 10^{-7}$ mm/yr | Tang, dkk (2013) |

| HA 5g/L | | | |
|---------------------|--|---|----------------------|
| Mg AZ31 | PEO + EPD 1,5A dengan potensial 550v selama 5 menit (10 g/L HA) | pH 4.5; Ecorr= 73.283V Icorr = 7.76×10^{-4} mA/cm ² pH 7.4; Ecorr= -1226.1V Icorr = 3.64×10^{-3} mA/cm ² CR = $0,0768 \times 10^{-7}$ mm/yr | Sreekanth,dkk (2012) |
| Magnesium komersial | PEO dengan arus 50 mA/cm ² selama 10 menit (20g/l HA) | CR = 0.1×10^{-10} mm/yr | Yang,dkk (2017) |

Pada Tabel 4.16 menunjukkan hasil *review* 8 jurnal terhadap laju degradasi. Pada Gambar 4.45 menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* menurunkan laju degradasi paduan magnesium. Tabel 4.17 menunjukkan rangkuman *paper* dalam grafik setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite*. Pada spesimen yang di PEO tanpa menggunakan *hydroxyapatite corrosion rate* sebesar 2.0252×10^{-10} mmpy, lebih besar daripada spesimen yang di PEO dengan *hydroxyapatite* yang hanya sebesar 1.82×10^{-10} mmpy, 0.8×10^{-10} mmpy, 0.7×10^{-10} mmpy, dan $0,1 \times 10^{-10}$ mmpy secara berurutan. Trendline yang digunakan adalah eksponensial. Setiap penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* sedikit maka dapat menurunkan *corrosion rate* secara eksponensial.

Penambahan *hydroxyapatite* dapat menurunkan arus dan resistensi polarisasi yang lebih besar dibandingkan dengan paduan magnesium murni dan film PEO. Dari hasil data diatas dapat diketahui laju degradasi terbaik menggunakan metode *Plasma Electrolytic Oxidation* oleh (Yang, 2017) dengan *Corrosion Rate* = 0.1×10^{-10} mm/yr. Semakin rendah *Corrosion Rate* (CR) maka permukaan semakin terproteksi dengan baik.

Penambahan *hydroxyapatite* berpengaruh pada spesimen PEO karena membuat lapisan demi lapisan yang seragam. Lapisan PEO selama proses pelapisan yang terbentuk berfungsi sebagai lapisan penghalang terhadap perantara korosif untuk menembus lapisan dengan cara ini dapat meningkatkan ketahanan

korosi pada spesimen dengan hydroxyapatite dibandingkan dengan spesimen tanpa *hydroxyapatite*. *Hydroxyapatite* dapat menembus lapisan, masuk ke dalam mikropori dan *microcracks* dan menghalangi elektrolit yang dapat mengkorosikan spesimen. (Tang, 2013)

Setelah melakukan *review* beberapa paduan terlihat bahwa *hydroxyapatite* cukup berpengaruh terhadap proses PEO. Lapisan dengan penambahan HAp lebih banyak mengungkapkan resistensi yang lebih tinggi di lapisan luar. Ketahanan lapisan semakin meningkat dari lapisan luar ke lapisan dalam (Sowa, 2016)

Laju degradasi dari pelapisan menurun dengan meningkatnya konsentrasi HA di elektrolit harus dikaitkan dengan lapisan yang kurang seragam dan ketebalan lapisan. Dengan peningkatan tegangan, ketahanan korosi lapisan meningkat mungkin karena peningkatan ketebalan lapisan dan lapisan seragam. Disebabkan oleh retakan pada lapisan, dengan meningkatkan waktu oksidasi, ketahanan korosi lapisan sedikit menurun.

Degradasi paduan magnesium terkait dengan kenaikan pH larutan korosif. Oleh karena itu lebih banyak perubahan pH menunjukkan degradasi lebih lanjut dari paduan magnesium. Perubahan pH yang lebih kecil pada larutan SBF untuk pelapisan nanokomposit, lebih kecil jumlah Mg^{2+} diperoleh.

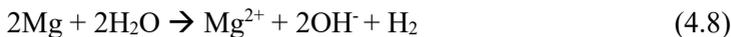
Magnesium adalah bahan implan yang menarik karena secara spontan terdegradasi dalam lingkungan fisiologis, dan memiliki sifat mekanik yang mirip dengan tulang alami. Hambatan utama untuk menerapkan paduan magnesium dalam penggunaan klinis adalah laju korosi yang cepat dan pelepasan gas hidrogen pada korosi yang cepat. Salah satunya cara paling efektif untuk mencegah korosi adalah melapisi paduan Mg. Dengan melakukan pelapisan yang sesuai, ketahanan korosi dan biokompatibilitas paduan magnesium dapat ditingkatkan.

Tingkat degradasi magnesium yang tinggi bisa berpotensi menyebabkan implan magnesium kehilangan integritas struktural

mereka sebelum proses penyembuhan tulang lengkap. Maka dari itu ditanggulangi dengan penambahan *hydroxyapatite*.

Substrat magnesium berlapis *hydroxyapatite* menunjukkan peningkatan ketahanan korosi dalam cairan tubuh yang disimulasikan (Tian, 2016). Kandungan kalsium fosfat yang tinggi dapat mengaktifkan tidak hanya bioaktifitas implan, tetapi juga mempercepat proses penyembuhan luka di *body fluid environment*. (Yang, 2017). Pelapis implan logam dengan keramik bioaktif seperti HA tidak hanya mencegah korosi, tetapi juga meningkat tingkat pertumbuhan jaringan di dalam pori-pori (Balamurugan, 2002)

Pada prinsipnya, Mg dapat dioksidasi menjadi ion Mg^{2+} oleh molekul H_2O di lingkungan sekitar, melepaskan H_2 dan mengendapkan endapan $Mg(OH)_2$ pada permukaan sampel (pada persamaan (4.8) dan (4.9)). Sebagai dehidrasi $Mg(OH)_2$, menurut persamaan (4.10), volume hidroksida yang diendapkan maka lapisan memiliki kecenderungan untuk menyusut dan lapisan menjadi retak dan terkelupas pada permukaan Mg.



Perbandingan komposisi kimia pada tulang dan *hydroxyapatite* ditunjukkan pada Tabel 4.18 Pada penelitian (Handschin, 1995) menganalisis spesimen tulang manusia dan menentukan konsentrasi ion. Mereka menemukan yang signifikan variasi rata-rata dalam konsentrasi CO_3^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- dalam kelompok usia 0–30 tahun. Contohnya konsentrasi Na^+ dan CO_3^{2-} meningkat dengan bertambahnya usia, sedangkan konsentrasi ion Mg^{2+} , K^+ , Cl^- menurun dengan bertambahnya usia. Pada Tabel 4.18 menjelaskan parameter komposisi perbandingan tulang dan *hydroxyapatite*.

Pengganti kationik yang berpengaruh adalah magnesium, dengan ion biasanya berjumlah hingga 10% mol (2% berat) di

tulang rawan dan jaringan tulang selama fase awal osteogenesis, sementara itu cenderung menghilang ketika jaringan sempurna (Bigi, 1992). Kisaran konsentrasi Mg dalam *dental* dan tulang alami masing-masing adalah 1,23% dan 0,73%. Kekurangan magnesium mempengaruhi semua tahap metabolisme tulang, menyebabkan terhentinya pertumbuhan tulang, penurunan osteoblastik dan aktivitas osteoklastik, osteopenia dan kerapuhan tulang (Percival, 1999). Pada Tabel 4.19 merupakan perbandingan sifat mekanik tulang dengan berbagai bahan implan logam.

Tabel 4.18 Parameter komposisi dan kisi fase mineral tulang dibandingkan dengan stoikiometrik HA (Dorozhkin, 2002)

| Komposisi | Level Konsentrasi | Tulang | Stokiometri HA |
|-------------------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| Calcium (Ca) | (wt%) | 34.80-36.60 | 39.6 |
| Phosphorus (P) | | 15.20-17.10 | 18.5 |
| Carbonates (CO ₃) | | 4.80-7.40 | - |
| Sodium (Na) | | 0.90-1.00 | - |
| Magnesium (Mg) | | 0.60-0.72 | - |
| Chlorine (Cl) | | 0.10-0.13 | - |
| Fluorine (F) | | 0.03-0.10 | - |
| Potassium (K) | | 0.03-0.07 | - |
| Strontiu (Sr) | | 0-0.05 | - |
| Silicon (S) | (ppm) | 0-500 | - |
| Zinc (Zn) | | 0-39 | - |
| Chromium (Cr) | | 0-0.33 | - |
| Cobalt (Co) | | 0-0.025 | - |
| Manganese (Mn) | | 0-0.17 | - |
| Lattice parameters | | Tulang | Stokiometri HA |
| <i>a</i> -axis | (nm) | 0.9410 | 0.9430 |
| <i>c</i> -axis | | 0.6890 | 0.6891 |

Tabel 4.19 Perbandingan sifat mekanik tulang dengan bahan implan logam (Annur, 2016)

| Sifat | Tulang | Mg | Paduan Ti | Paduan Co-Cr | Stainless Steel | HA Sintetik |
|------------------------------|---------|--------|-----------|--------------|-----------------|-------------|
| Density (g/cm ³) | 1.8-2.1 | 1,74-2 | 4.4-4.5 | 8.3-9.2 | 7.9-8.1 | 3.1 |
| Modulus Elastis (GPa) | 3-20 | 41-45 | 110-117 | 230 | 189-205 | 71-117 |
| Kekuatan tekan (MPa) | 130-180 | 65-100 | 758-1117 | 450-1000 | 170-310 | 600 |

4.3 Kritisasi Jurnal

Dalam beberapa jurnal yang telah dikumpulkan, terdapat beberapa data hasil pengujian/karakterisasi dan juga data hasil uji ukuran pori, jumlah pori dan ketebalan yang tidak dicantumkan dan dijelaskan secara rinci oleh peneliti sehingga menimbulkan beberapa kesulitan dalam proses *mereview*.

Selain itu, rumus untuk laju korosi dan reaksi yang terjadi yang tidak dicantumkan dan dijelaskan secara rinci oleh peneliti. Oleh karena itu, diperlukan data tambahan dari jurnal lainnya, sehingga kekurangan dan kelebihan dari masing-masing data pengujian dapat saling melengkapi.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Adapun kesimpulan dari *paper review* yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* berpengaruh terhadap morfologi pada paduan magnesium, semakin besar penambahan *hydroxyapatite* maka jumlah dan ukuran pori menurun, menurunkan ketebalan, dan menghasilkan lapisan lebih seragam. Hasil morfologi terbaik yang dilakukan oleh (Yang, 2017) dengan penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* 20 g/L. karena menghasilkan lapisan dengan ketebalan $33,1 \pm 2,1 \mu\text{m}$ dan ukuran pori 4-7 μm . Didapatkan bahwa porositas jauh lebih sedikit dalam lapisan dengan penambahan *hydroxyapatite* dibandingkan dengan lapisan tanpa *hydroxyapatite*.
2. Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* berpengaruh terhadap laju degradasi pada paduan magnesium. Didapatkan bahwa semakin besar penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* maka *corrosion rate* (CR) nya akan menurun. Hasil degradasi yang terbaik yang dilakukan oleh (Yang, 2017) dengan $\text{CR} = 0,1 \times 10^{-10} \text{ mm/yr}$ dengan penambahan *hydroxyapatite* 20 g/L. Penambahan konsentrasi *hydroxyapatite* dapat menurunkan arus dan resistensi polarisasi yang lebih besar dibandingkan dengan paduan magnesium murni dan film PEO. Semakin kecil arus maka semakin kecil *corrosion rate*.

5.2 Saran

Adapun saran dari dan bagi *paper review* ini adalah sebagai berikut:

1. Menggunakan 2 metode yaitu *Plasma Electrolytic Oxidation* + *Electrophoretic Deposition* karena

hydroxyapatite akan lebih mudah untuk masuk ke dalam pori.

2. Meningkatkan konsentrasi *hydroxyapatite* untuk memperoleh hasil yang lebih maksimal pada ketebalan lapisan, lapisan seragam, dan laju degradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Annur, Dhyah., P. L. Franciska., Erryani, Aprilia., Amal, M. Ikhlasil., S. Lyandra., Sitorus., Kartika, Ika. 2016. Struktur mikro, sifat mekanik, dan ketahanan korosi paduan Mg-Zn-Ca yang dihasilkan melalui proses metalurgi serbuk. **Metalurgi**. Vol.3, 130-137
- Antonio, Cesar Augusto. 2017. Mg-Containing Hydroxyapatite Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium. **Materials Research**. 20 (April):891-898.
- Balamurugan, A., Kannan, S. and Rajeswari, S. 2002. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for Biomedical applications in vitro study. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, 16, 18–20.
- Bondan T. Sofyan, Oknovia Susanti, Myrna A. Mochtar. 2013. Magnesium dan Paduannya Sebagai Biomaterial: Sebuah Kajian Literatur, **Prosiding Seminar Material Metalurgi**. pp. 27-33
- Bigi, A. Foresti, R., Gregoriani. 1993. The role of magnesium on the structure of biological apatites. **Calcif tissue Int**, 50, 439-444.
- Bigi, G. Falini, E. Foresti, A. Ripamonti, M. Gazzano, N. Roveri. 2002. Magnesium influence on hydroxyapatite crystallization, *J. Inorg. Biochem.* 49, 69–78.
- Bommala, Vijay Kumar. 2018. **Magnesium Matrix Composites for Biomedical Applications**. India: Nagarjuna University.
- Cao X. D., W. Harris. 2008. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation, **Environ. Sci. Technol.** 42, 436–442.
- Choudhury, P., Agrawal, D., C. 2012. **Hydroxyapatite (HA) coatings for biomaterials**. India: CSJM University
- Darband, Gh. Barati., M. Aliofkhazraei., P. Hamghalam., N. Valizade. 2017. **Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium and its Alloys: Mechanism, properties and applications**. Iran: Elsevier B.V.

- Dorozhkin, S. V., Epple, M. 2002. Biological and medical significance of calcium phosphates. **Angew. Chem. Int. Ed.** 41 , 3130-3146.
- Duan, H., Du, K., Yan, C., Wang, F. 2006. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, **Electrochim. Acta** 51 2898–2908.
- Fitriawan Margi, Saptaria Rosa Amalia, Budi Antoni Saputra, Eva Setyawati, Agus Yulianto, MahardikaPrasetya Aji. 2014. **Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Dasar Tulang Sapi dengan Metode Pretipitasi sebagai Kandidat Pengganti Graft Berdasarkan Compressive Strength**. Semarang: jurusan fisika, FMIPA, Universitas Negeri Semarang.
- Gerard J. Tortora, Bryan Derrickson. 2011. **Urinary System In: Principles of Anatomy and Physiology**, 13th Edition Volume 2, 1065-1101.
- Gray-Munro, J., Seguin, C., Strong, M. 2009. Influence of surface modification on the in vitro corrosion rate of magnesium alloy AZ31. **Biomed. Mater. Res.** A 91, 221-230.
- Habibovic, F. Barrere, C.A. van Blitterswijk, K. de Groot, P. Layrolle. 2002. Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants, **J. Am. Ceram. Soc.** 85, 517–522.
- Handschin, R. G., Stern, W. B. X-ray diffraction studies on the lattice perfection of human bone apatite, **Bone** 16, 355S-363S.
- Hiramoto, M. Tomozawa. 2011. Hydroxyapatite coating of AZ31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in NaCl solution, **Surface & Coatings Technology** 205, 4711–4719.
- Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews. 2010. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, **J. Phy. D. Appl. Phys.** 43.

- Junjie, Zhuang. 2018. **Effect of Various Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ31 Magnesium Alloy in the Phosphate Electrolytes.** <URL:<https://doi.org/10.007//s11595-018-1881-1>>.
- Kannan, M.B. 2015. **Hydroxyapatite coating on biodegradable magnesiu and magnesium based alloys.** <URL:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-033.0.00013-4>>
- Kharaziha, M., Fathi, M. H. 2009. **Ceram. Int.** 35, 2449-2454.
- Kusrini, E., Sontang, M. 2012. Characterizing of X-Ray Diffraction and Electron Spin Resonance: Effects Of Sintering Time And Temperature On Bovine Hydroxyapatite. **Rad Physical and Chem.** 81, 118-125.
- Laleh, M., Sabour, Rouhaghdam., Shahrabi, T., Shanghi, A. J. 2010. **Alloys Compd.** 496, 548-552.
- Ledet, Eric. 2018. **Smart Implants in Orthopedic Surgery, Improving Patient Outcomes.** <URL:<http://www.ncbi.nlm.gov/pmc/articles/PMC6145822>> 2.
- Lee K. M., K.R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D.H. Shin. 2011. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 205, 3779–3784.
- Li, Qingbiao., Liang, Jun., dan Wang, Qing. 2013. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals. **licensee InTech.** 76-77.
- Lin, Xiao., Wang, Xin., Tan, Lili., Wan, Peng., Yu, Xiaoming., Li, Qi., Ke, Yang. 2014. Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on biodegradable ZK60 magnesium alloy. **Ceramics International** 40, 10043-10051.
- Liu F, Wang F, Shimizu T, Igarashi K, Zhao L. Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by

- hydrothermal treatment. **Ceramics International**. 2006; 32(5):527-531.
- Lu, C. Blawert, Y.D. Huang, H. Ovri, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer. 2016. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles, **Electrochim. Acta** 187, 20–33.
- Lu, C. Blawert, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich. 2016. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles, **Electrochim. Acta** 196, 680–691.
- Lugovskoy, Alex., dan Zinigrad, Michael. 2013. Plasma Electrolytic Oxidation of Valve Metals. **licensee InTech**. 85-86.
- Mansjoer, A, K. Triyanti, R. Savitri, W.I. Wardhani, dan W. Setiowulan. 2001. **Ilmu Penyakit Gigi dan Mulut In Kapita Selekt Kedokteran**. Edisi ke-3, Jakarta: Media Aesculapius Fakultas Kedokteran Indonesia. 178-180.
- Mert, Faruk. 2017. **Wear Behaviour of Hot Rolled AZ31B Magnesium Alloy as Candidate for Biodegradable Implant Material**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 27, 2598-2606.
- Mihoc, Al. Bejinaru. 2017. **Characteristics of Hydroxyapatite**. Romania: Transilvania University of Brasov.
- Mohajernia, Sh., Hejazi, S. Eslami, A., Saremi., M. 2015. **Surface & coating technology** 263, 54-60.
- Moore, K.L. dan A.M.R. Agus. 2002. **Anatomi Klinis Dasar**, Alih Bahasa: Hendra Laksman Hipokrates. Jakarta. 342-387.
- Paital, R. Sameer., Dahotre, B. Narendra. 2009. Calcium phosphate coatings for bioimplant applications: materials, performance factors, and methodologies. **Materials science and engineering**, 66, 1-70.
- Park, Joon B. Bronzino, Joseph D. 2003. **Biomaterial Prinsiples and Applications**. Vol 1. USA: CRC Press

-
- Prakasam, Mythili. **Biodegradable Materials and Metallic Implants**. <URL:<http://www.mdpi.com/journal/jfb>>.
- Percival, M. 1999. Bone health and osteoporosis. **Appl. Nutr. Sci. Rep.** 5, 1-6.
- Radha, R. 2017. **Insight of Magnesium Alloys and Composites for Orthopedic Implant Applications**. India: School of Mechanical and Bulding Sciences, VIT University.
- Rahim, Muhammad Imran. 2018. **Advances and Challenges of Biodegradable Implant Materials with a Focus on Magnesium-Alloys and Bacterial Infections**. <URL:<https://doi.org/10.3390/met8070532>>.
- Sari, RA Irindah Fajar. 2012. **Sintesis dan Karakterisasi Mikroskopik Nano-komposit Hidroksiapatit/Kitosan (n-HA/CS) untuk Aplikasi Jaringan Tulang**. Surabaya: Universitas Airlangga.
- Sarbijt, Lemos., Kannan, S., Agathopoulos, J. Ferreira, M. F., Valerio, P., Oktar, F., N. 2005. Scaffold for bone restoration from cuttlefish. **Bone**, 850.
- Seyfoori A., S. Mirdamadi, Z.S. Seyedraoufi, A. Khavandi, M. Aliofkhazraei. 2013. Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy, **Mater. Chem. Phys.** 142, 87–94.
- Sjamsuhidajat, R dan Wim, de Jong. 2004. **Buku Ajar Ilmu Bedah**. Jakarta: EGC
- Snell, R.S. 2012. **Clinical Anatomy by Regions 9th Edition**. Philadelphia, Lippincott Williams & Wilkins.
- Solomon, Louis., Warwick, David., dan Nayagam., Selvadurai. 2010. **Apley's System of Orthopaedics and Fractures**. London: Hodder Arnold.
- Sowa, J. Worek, G. Dercz, D.M. Korotin, A.I. Kukharenko, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, M. Basiaga, W. Simka. 2016. Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- and P-containing solution under sparking conditions, **Electrochim. Acta** 198, 91–103.
-

-
- Sreekanth, N. Rameshbabu. 2012. Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition. **Materials letters** 68, 439-442.
- Sun, L. Berndt, C. C., Gross, K. A., Kucuk, A.. 2001. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review. **J. Biomed. Mater. Res.** 58, 570-592.
- Suryadi. 2011. **Sintesis dan karakterisasi biomaterial hidroksiapatit dengan proses pengendapan kimia basah.** Universitas Indonesia, Depok.
- Tang H., D.Z. Yu, Y. Luo, F.P. Wang. 2013. Preparation and characterization of HA microflowers coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation and a solution treatment, **Appl. Surf. Sci.** 264, 816–822.
- Tian, P. et al. 2015. Mussel-inspired functionalization of PEO/PCL composite coating on a biodegradable AZ31 magnesium alloy / **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** 141. 327–337
- Triantafillopoulos, Ioannis. 2014. **The Effect of Pharmacological Agents on the Bone-Implant Interface.** Laboratory of the Research of Musculoskeletal System, Medical School, University of Athens.
- Trirumalaykumarasamy, D. 2014. **Comparison of the Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy Under Immersion Test and Potentiodynamic Polarization Test in NaCl Solution.** India: Annamalai University.
- Tsai, Dah-Shyang. 2018. **Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation.** <URL:<https://doi.org/10.3390/met8020105>>.
- Vasileois, S Sioros. 2010. Illazarov Treatment of Humeral Shaft Nonunion in an Antiepileptic Drug Patient with Uncontrolled Generalized Tonic-clonic Seizure Activity. **Orthopaedic Surgery and Research**, 1(5), pp.. 2-7
-

-
- Walker, Jemimah. 2014. **Magnesium Biomaterials for Orthopedic Application**.
<URL:<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33113>>.
- Walsh, F.C. 2009. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for Production of Anodised Coating on Lightweight Metal (Al, Mg, Ti) Alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. Vol 89 No. 3.
- Wang, H. M., Chen, Z. H., Li. L. L. 2010. Corrosion resistance and microstructure characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy. **Surface Engineering**. Vol 26, 385-391
- Wang, Huanxin., Shaokang, Guan., Wang, Yisheng., Liu, Hongjian., Wang, Haitao., Wang, Ligu., Ren, Chenxing., Zhu, Shijie., Chen, Kuisheng. 2011. In vivo degradation behavior of CA-deficient hydroxyapatite coated Mg-Zn-Ca alloy for bone implant application. **Biointerfaces** 88, 254-259
- White, Leo. 2013. **TiO₂ Deposition on AZ31 Magnesium Alloy Using Plasma Electrolytic Oxidation**.
<URL:<https://doi.org/10.1155/2013/319437>>.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., Windhagen, H., 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials** 26, 3557-3563.
- Wrongdiagnosis. 2011. **Prevelence and Incidence Statistic for Fractures**. <URL:<http://www.wrongdiagnosiswho.com>>.
- Yang, Junjie. 2017. **Microstructure and Corrosion Behavior of Ca/P Coatings prepared on Magnesium by Plasma Electrolytic Oxidation**.
<URL:<http://www.elsevier.com/locate/surfcoat>>.
- Zheng, Y.F., Gu, X. N., Witte, F. 2014. Biodegradable metals. **Materials science and engineering** 77, 1-34.
-

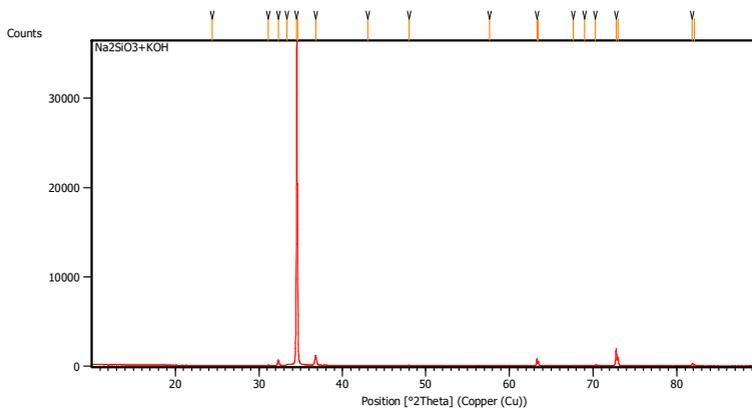
(Halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN

Lampiran 1

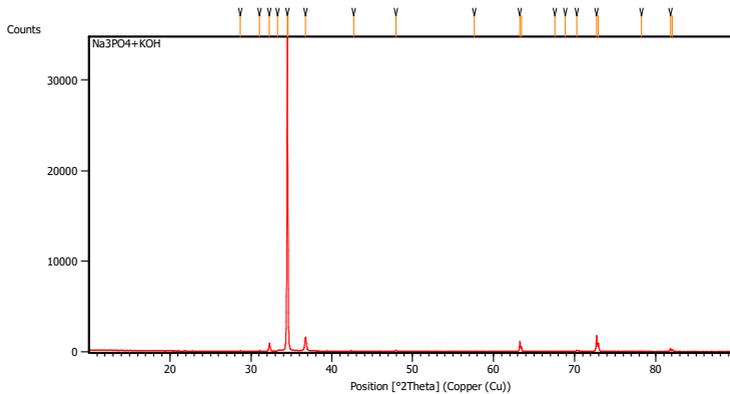
Hasil Pengujian XRD (Trial)

a. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$



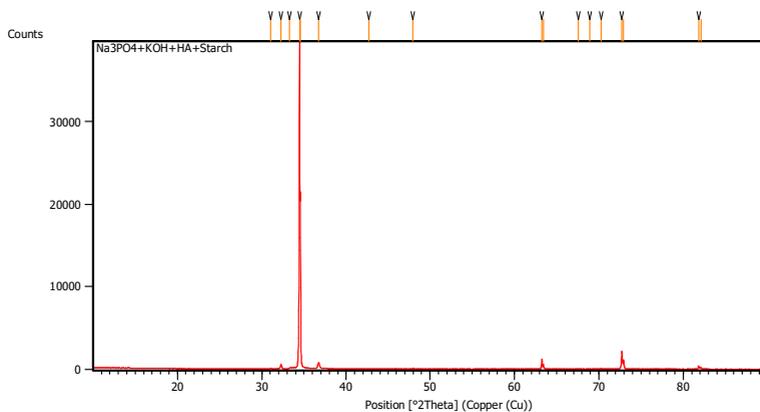
Peak List:

| Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$] | Height [cts] | FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$] | d-spacing [\AA] | Rel. Int. [%] |
|-----------------------------------|-----------------|---|-------------------------------|------------------|
| 34.5271 | 36444.66 | 0.0816 | 2.59563 | 100.00 |
| 34.6307 | 17865.86 | 0.0612 | 2.59453 | 49.02 |
| 72.7705 | 1969.92 | 0.1020 | 1.29852 | 5.41 |

b. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$ 

Peak List:

| Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$] | Height [cts] | FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$] | d-spacing [\AA] | Rel. Int. [%] |
|-----------------------------------|--------------|---|-------------------------------|------------------|
| 34.4834 | 34420.31 | 0.0816 | 2.59882 | 100.00 |
| 34.5872 | 16944.97 | 0.0408 | 2.59769 | 49.23 |
| 72.7346 | 1767.17 | 0.1020 | 1.29908 | 5.13 |

c. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH} + \text{Starch}$ 

Peak List:

| Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$] | Height [cts] | FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$] | d-spacing [\AA] | Rel. Int. [%] |
|-----------------------------------|--------------|---|-------------------------------|------------------|
| 34.4764 | 39610.64 | 0.0816 | 2.59934 | 100.00 |
| 34.5793 | 19406.11 | 0.0612 | 2.59827 | 48.99 |
| 72.7284 | 2167.92 | 0.1020 | 1.29917 | 5.47 |

Lampiran 2

Hasil Trial

| No. | Larutan | Hasil | | |
|-----|--|------------------|------|------------|
| | | Voltase | Arus | Keterangan |
| 1. | 12 g/l Na_3PO_4 2 g/l KOH 2,5 g/l K_2ZrF_6 10 g/l HA | 60 V maksimal | 2 A | Gagal |
| 2. | 12 g/l Na_3PO_4 2 g/l KOH | 30 V maksimal | 1 A | Gagal |
| 3. | 12 g/l Na_3PO_4 2 g/l KOH 2,5 g/l K_2ZrF_6 10 g/l HA | 170V | 1 A | Gagal |
| 4. | 12 g/l 2 g/l KOH 10 g/l HA | 40-50 V | 2 A | Gagal |
| 5. | 12 g/l 2 g/l KOH 10 g/l 2,5 g/l Na_2SiO_3 | 30 V | 1 A | Gagal |
| 6. | 12 g/l Na_3PO_4 2 g/l KOH 10 g/l HA 2,5 g/l Na_2SiO_3 5 g/l Tepung Kanji | 30 V | 1 A | Gagal |

| | | | | |
|-----|--|------------------|-------|-----------------------|
| 7. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ | 250 V | 0,5 A | Berhasil (6 menit) |
| 8. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ 2,5 g/l K ₂ ZrF ₆ | 350 V | 0,5 A | Berhasil (8 menit) |
| 9. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ 2,5 g/l K ₂ ZrF ₆ 5 g/l HA | 20 V maksimal | 1 A | Gagal |
| 10. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ 5 g/l HA 10 g/l Tepung Kanji | 350 V | 0,1 A | Berhasil (6 menit) |
| 11. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ 10 g/l Tepung Kanji | 70 V maksimal | 1 A | Gagal |
| 12. | 12 g/l Na ₃ PO ₄ 2 g/l KOH | 200 V | 0,7 A | Berhasil (6 menit) |
| 13. | 12 g/l Na ₃ PO ₄ 2 g/l KOH 5 g/l HA 10 g/l Tepung Kanji | 10 V | 1 A | Gagal |
| 14. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na ₂ SiO ₃ 12 g/l Na ₃ PO ₄ | 70 V | 1 A | Gagal |
| 15. | 2 g/l KOH 12 g/l Na ₃ PO ₄ 2,5 g/l K ₂ ZrF ₆ | 21 V maksimal | 0,7 A | Gagal |
| 16. | 2 g/l KOH 2,5 g/l K ₂ ZrF ₆ 5 g/l HA 10 g/l Tepung Kanji | 42 V maksimal | 1,4 A | Gagal |
| 17. | 2 g/l KOH | 30 V | 0,7 A | Gagal |

| | | | | |
|-----|--|-------------------|-------|---------------------------------------|
| 18. | 2,5 g/l K_2ZrF_6 2 g/l KOH 2,5 g/l K_2ZrF_6 12 g/l Na_3PO_4 | maksimal 250 V | 0,7 A | Berhasil (hasil mudah rapuh) |
| 19. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na_2SiO_3 5 g/l HA 10 g/l Tepung Kanji | 450 V | 0,5 A | Berhasil (7 menit) |
| 20. | 2 g/l KOH 2,5 g/l Na_2SiO_3 5 g/l HA 10 g/l Tepung Kanji | 450 V | 0,5 A | Berhasil (7 menit) |

Lampiran 3

Hasil Perhitungan Ukuran Pori

a. Lin, 2014

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|---------|---------|---------|----------|--------|
| 1 | | 4.789 | 74.335 | 66.236 | 89.833 | -119.476 | 6.095 |
| 2 | | 2.874 | 73.069 | 63.839 | 90 | -52.431 | 3.783 |
| 3 | | 2.874 | 119.043 | 106.457 | 152.583 | -86.424 | 3.698 |
| 4 | | 3.831 | 89.631 | 80.437 | 101.583 | -58.57 | 4.866 |
| 5 | | 2.874 | 91.073 | 71.607 | 108.333 | 55.305 | 3.647 |
| 6 | | 2.874 | 80.308 | 67.87 | 94.861 | 55.305 | 3.647 |
| 7 | | 2.874 | 107.305 | 94.463 | 125.667 | -81.87 | 3.262 |
| 8 | | 2.395 | 77.486 | 67.333 | 102.833 | 4.764 | 2.778 |
| 9 | | 2.874 | 88.101 | 82.733 | 96.611 | -75.069 | 3.581 |
| 10 | | 3.831 | 80.681 | 66.889 | 97.75 | -18.435 | 5.106 |
| 11 | Mean | 3.209 | 88.103 | 76.786 | 106.006 | -37.69 | 4.046 |
| 12 | SD | 0.716 | 14.837 | 14.197 | 19.406 | 60.125 | 0.997 |
| 13 | Min | 2.395 | 73.069 | 63.839 | 89.833 | -119.476 | 2.778 |
| 14 | Max | 4.789 | 119.043 | 106.457 | 152.583 | 55.305 | 6.095 |

b. Liu, 2011

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|---------|---------|--------|---------|----------|--------|
| 1 | | 138.233 | 98.328 | 77.385 | 179 | -51.71 | 39.469 |
| 2 | | 116.966 | 98.006 | 88.75 | 132.5 | -68.749 | 31.489 |
| 3 | | 95.699 | 88.111 | 81 | 97 | -31.608 | 24.888 |
| 4 | | 85.066 | 82.523 | 76.184 | 89.857 | -67.38 | 21.196 |
| 5 | | 106.333 | 98.511 | 77.012 | 130.556 | -40.236 | 27.765 |
| 6 | | 95.699 | 92.86 | 72.75 | 132 | -52.431 | 26.741 |
| 7 | | 74.433 | 108.101 | 73.5 | 167 | -116.565 | 18.229 |
| 8 | | 95.699 | 113.736 | 77 | 170 | -90 | 24.457 |
| 9 | | 74.433 | 94.302 | 73.639 | 135 | 38.66 | 20.88 |
| 10 | | 74.433 | 85.952 | 72.417 | 117 | -85.236 | 19.633 |
| 11 | Mean | 95.699 | 96.043 | 76.964 | 134.991 | -56.526 | 25.475 |
| 12 | SD | 20.667 | 9.628 | 4.916 | 29.862 | 41.904 | 6.38 |
| 13 | Min | 74.433 | 82.523 | 72.417 | 89.857 | -116.565 | 18.229 |
| 14 | Max | 138.233 | 113.736 | 88.75 | 179 | 38.66 | 39.469 |

c. Sreekanth, 2012 (Penambahan *Hydroxyapatite*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|---------|--------|---------|---------|--------|
| 1 | | 5.724 | 81.121 | 47.82 | 117.5 | 37.875 | 9.644 |
| 2 | | 7.314 | 81.44 | 42.888 | 161.5 | 55.954 | 12.59 |
| 3 | | 7.95 | 64.863 | 36.62 | 156.5 | 62.354 | 13.368 |
| 4 | | 9.222 | 67.269 | 51.044 | 115 | -78.69 | 15.815 |
| 5 | | 6.678 | 65.85 | 32.72 | 127.5 | -65.323 | 11.481 |
| 6 | | 4.452 | 53.067 | 34.873 | 107 | -92.291 | 7.055 |
| 7 | | 6.042 | 67.412 | 36.396 | 123.5 | -85.101 | 9.905 |
| 8 | | 7.314 | 113.426 | 60.599 | 174.5 | 23.025 | 12.255 |
| 9 | | 4.77 | 76.152 | 47.704 | 137.5 | 102.529 | 7.798 |
| 10 | | 4.134 | 66.258 | 43.208 | 161.75 | -77.735 | 6.636 |
| 11 | Mean | 6.36 | 73.686 | 43.387 | 138.225 | -11.74 | 10.655 |
| 12 | SD | 1.642 | 16.333 | 8.656 | 23.62 | 74.818 | 2.978 |
| 13 | Min | 4.134 | 53.067 | 32.72 | 107 | -92.291 | 6.636 |
| 14 | Max | 9.222 | 113.426 | 60.599 | 174.5 | 102.529 | 15.815 |

d. Sreekanth, 2012 (Tanpa *Hydroxyapatite*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 1 | | 3.086 | 76.217 | 58.309 | 139 | -93.366 | 4.73 |
| 2 | | 2.778 | 81.017 | 44.25 | 139.75 | -72.646 | 4.656 |
| 3 | | 1.852 | 88.8 | 57.1 | 143 | -95.711 | 2.792 |
| 4 | | 1.852 | 49.833 | 35.85 | 86.5 | -78.69 | 2.833 |
| 5 | | 2.469 | 97.424 | 58.857 | 143 | 122.471 | 3.622 |
| 6 | | 1.543 | 78.25 | 53.5 | 101.75 | -33.69 | 2.003 |
| 7 | | 1.543 | 72.466 | 25.438 | 167.75 | -98.13 | 1.964 |
| 8 | | 2.778 | 88.24 | 59.656 | 132.5 | -37.569 | 4.556 |
| 9 | | 2.16 | 117.99 | 73.236 | 166.5 | -70.017 | 3.251 |
| 10 | | 2.16 | 55.117 | 20.875 | 108.5 | -19.983 | 3.251 |
| 11 | Mean | 2.222 | 80.535 | 48.707 | 132.825 | -47.733 | 3.366 |
| 12 | SD | 0.54 | 19.702 | 16.705 | 26.563 | 65.862 | 1.026 |
| 13 | Min | 1.543 | 49.833 | 20.875 | 86.5 | -98.13 | 1.964 |
| 14 | Max | 3.086 | 117.99 | 73.236 | 167.75 | 122.471 | 4.73 |

e. Yang, 2017 (Tanpa *Hydroxyapatite*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 1 | | 46.285 | 27.923 | 0 | 129.417 | 40.815 | 19.876 |
| 2 | | 42.078 | 59.203 | 32.815 | 111.028 | -43.452 | 17.896 |
| 3 | | 33.662 | 39.577 | 1.393 | 161.194 | 50.528 | 15.058 |
| 4 | | 37.87 | 69.622 | 19.938 | 115.667 | -50.194 | 16.021 |
| 5 | | 33.662 | 76.278 | 10.25 | 174.472 | 45 | 13.538 |
| 6 | | 33.662 | 51.335 | 5.214 | 162.361 | 46.848 | 14.996 |
| 7 | | 37.87 | 59.205 | 12.63 | 140.333 | 48.18 | 17.433 |
| 8 | | 37.87 | 97.727 | 24.583 | 174 | 99.09 | 17.311 |
| 9 | | 33.662 | 65.1 | 19.571 | 121.556 | -87.397 | 15.058 |
| 10 | | 33.662 | 96.804 | 23.147 | 131.207 | -81.469 | 13.828 |
| 11 | Mean | 37.028 | 64.277 | 14.954 | 142.124 | 6.795 | 16.102 |
| 12 | SD | 4.346 | 22.363 | 10.827 | 24.059 | 65.659 | 1.996 |
| 13 | Min | 33.662 | 27.923 | 0 | 111.028 | -87.397 | 13.538 |
| 14 | Max | 46.285 | 97.727 | 32.815 | 174.472 | 99.09 | 19.876 |

*Lampiran 4***Hasil Perhitungan Ketebalan Coating****a. Lin, 2014**

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|--------|---------|--------|---------|-------|--------|
| 1 | | 12.575 | 101.273 | 64.417 | 136 | 0 | 17.021 |
| 2 | | 13.581 | 104.645 | 61.5 | 152.667 | 0 | 18.44 |
| 3 | | 10.06 | 112.256 | 81.389 | 137.577 | 0 | 13.239 |
| 4 | | 10.563 | 114.267 | 87.75 | 128.167 | 0 | 13.948 |
| 5 | | 12.072 | 117.116 | 79.167 | 128.698 | 0 | 16.548 |
| 6 | | 9.557 | 95.746 | 65.5 | 126.083 | 0 | 12.766 |
| 7 | | 11.066 | 115.132 | 73.167 | 137.046 | 0 | 15.13 |
| 8 | | 14.084 | 96.28 | 55.333 | 132.167 | 0 | 19.149 |
| 9 | | 14.084 | 102.785 | 55.786 | 126.565 | 0 | 18.912 |
| 10 | | 11.569 | 98.682 | 58 | 129.106 | 0 | 15.839 |
| 11 | Mean | 11.921 | 105.818 | 68.201 | 133.408 | 0 | 16.099 |
| 12 | SD | 1.644 | 8.177 | 11.505 | 8.017 | 0 | 2.326 |
| 13 | Min | 9.557 | 95.746 | 55.333 | 126.083 | 0 | 12.766 |
| 14 | Max | 14.084 | 117.116 | 87.75 | 152.667 | 0 | 19.149 |

b. Liu, 2011

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|---------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | | 3.519 | 94.696 | 35 | 146 | 0 | 19.942 |
| 2 | | 3.55 | 96.776 | 40 | 124 | 0 | 20.117 |
| 3 | | 3.427 | 90.768 | 41 | 141 | 0 | 19.417 |
| 4 | | 3.488 | 88.386 | 33 | 127 | 0 | 19.767 |
| 5 | | 3.55 | 90.44 | 26 | 129 | 0 | 20.117 |
| 6 | | 3.427 | 89.188 | 37 | 120 | 0 | 19.417 |
| 7 | | 3.427 | 103.232 | 71 | 153 | 0 | 19.417 |
| 8 | | 3.794 | 108.089 | 66 | 197 | 0 | 21.516 |
| 9 | | 3.886 | 112.835 | 77 | 203 | 0 | 22.041 |
| 10 | | 3.917 | 110.219 | 62 | 225 | 0 | 22.216 |
| 11 | Mean | 3.599 | 98.463 | 48.8 | 156.5 | 0 | 20.397 |
| 12 | SD | 0.193 | 9.359 | 18.244 | 37.819 | 0 | 1.101 |
| 13 | Min | 3.427 | 88.386 | 26 | 120 | 0 | 19.417 |
| 14 | Max | 3.917 | 112.835 | 77 | 225 | 0 | 22.216 |

c. Mohajernia, 2015 (dengan *Electrophoretic Deposition*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|---------|--------|---------|---------|--------|
| 1 | | 2.66 | 142.632 | 54.5 | 163.5 | -90 | 9.231 |
| 2 | | 2.582 | 128.379 | 85.5 | 152 | -90 | 8.951 |
| 3 | | 2.191 | 132.747 | 73.5 | 158 | -90 | 7.413 |
| 4 | | 1.174 | 147.522 | 108.5 | 164 | -90 | 3.916 |
| 5 | | 2.426 | 145.883 | 96.5 | 159.644 | -90 | 8.252 |
| 6 | | 1.565 | 137.408 | 91.5 | 161.5 | -90 | 5.315 |
| 7 | | 2.191 | 106.6 | 52 | 126.759 | -90 | 7.413 |
| 8 | | 2.582 | 124.606 | 11.5 | 144 | -90 | 8.951 |
| 9 | | 2.034 | 124.847 | 61.98 | 149.09 | -88.854 | 6.994 |
| 10 | | 2.269 | 119.81 | 81.25 | 144.179 | -90 | 7.692 |
| 11 | Mean | 2.167 | 131.043 | 71.673 | 152.267 | -89.885 | 7.413 |
| 12 | SD | 0.475 | 12.824 | 27.985 | 11.695 | 0.362 | 1.687 |
| 13 | Min | 1.174 | 106.6 | 11.5 | 126.759 | -90 | 3.916 |
| 14 | Max | 2.66 | 147.522 | 108.5 | 164 | -88.854 | 9.231 |

d. Mohajernia, 2015 (tanpa *Electrophoretic Deposition*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 1 | | 3.328 | 193.344 | 40.722 | 243.417 | -90 | 11.25 |
| 2 | | 3.578 | 186.438 | 55.278 | 248.444 | 90 | 12.212 |
| 3 | | 2.829 | 203.834 | 144.386 | 236.515 | 90 | 9.615 |
| 4 | | 3.911 | 200.897 | 11.083 | 243 | 90 | 13.269 |
| 5 | | 3.578 | 177.503 | 50.889 | 252.914 | 90 | 12.212 |
| 6 | | 4.077 | 203.627 | 134.75 | 238.264 | 90 | 13.942 |
| 7 | | 4.327 | 183.839 | 111.278 | 244.59 | 90 | 14.615 |
| 8 | | 3.162 | 219.882 | 123.25 | 248.031 | 90 | 10.577 |
| 9 | | 3.412 | 197.063 | 3.25 | 242.754 | 90 | 11.442 |
| 10 | | 3.162 | 209.395 | 137.25 | 241 | 90 | 10.673 |
| 11 | Mean | 3.536 | 197.582 | 81.214 | 243.893 | 72 | 11.981 |
| 12 | SD | 0.46 | 12.727 | 54.667 | 4.905 | 56.921 | 1.587 |
| 13 | Min | 2.829 | 177.503 | 3.25 | 236.515 | -90 | 9.615 |
| 14 | Max | 4.327 | 219.882 | 144.386 | 252.914 | 90 | 14.615 |

e. Tang, 2013 (dengan *Hydroxyapatite*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|--------|---------|--------|---------|-------|--------|
| 1 | | 19.254 | 125.262 | 1 | 167.881 | 0 | 40.698 |
| 2 | | 19.037 | 126.459 | 44.54 | 182.977 | 0 | 40.233 |
| 3 | | 18.821 | 124.998 | 14.61 | 181.686 | 0 | 39.767 |
| 4 | | 17.307 | 122.356 | 46.5 | 166.652 | 0 | 36.512 |
| 5 | | 18.821 | 184.158 | 1 | 255 | 0 | 39.767 |
| 6 | | 18.821 | 151.693 | 21 | 201.75 | 0 | 40 |
| 7 | | 20.119 | 132.164 | 47.75 | 168.25 | 0 | 42.791 |
| 8 | | 21.201 | 131.643 | 53 | 182.5 | 0 | 45.116 |
| 9 | | 17.09 | 125.506 | 41 | 177 | 0 | 36.279 |
| 10 | | 18.172 | 124.586 | 28.75 | 168.25 | 0 | 38.605 |
| 11 | Mean | 18.864 | 134.883 | 29.915 | 185.195 | 0 | 39.977 |
| 12 | SD | 1.214 | 19.266 | 19.579 | 26.784 | 0 | 2.637 |
| 13 | Min | 17.09 | 122.356 | 1 | 166.652 | 0 | 36.279 |
| 14 | Max | 21.201 | 184.158 | 53 | 255 | 0 | 45.116 |

f. Tang, 2013 (tanpa *Hydroxyapatite*)

| No | Label | Area | Mean | Min | Max | Angle | Length |
|----|-------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | | 12.694 | 116.926 | 19 | 222 | 0 | 25.697 |
| 2 | | 10.579 | 130.089 | 120 | 142 | 0 | 21.333 |
| 3 | | 9.403 | 132.925 | 96 | 213 | 0 | 18.909 |
| 4 | | 12.224 | 102.635 | 10 | 144 | 0 | 24.727 |
| 5 | | 12.929 | 98.091 | 0 | 170 | 0 | 26.182 |
| 6 | | 13.399 | 133.088 | 41 | 167 | 0 | 27.152 |
| 7 | | 9.403 | 120.275 | 78 | 148 | 0 | 18.909 |
| 8 | | 8.698 | 120.622 | 68 | 144 | 0 | 17.455 |
| 9 | | 9.873 | 128.31 | 114 | 139 | 0 | 19.879 |
| 10 | | 11.519 | 114.143 | 1 | 159 | 0 | 23.273 |
| 11 | Mean | 11.072 | 119.71 | 54.7 | 164.8 | 0 | 22.352 |
| 12 | SD | 1.697 | 12.175 | 46.598 | 29.802 | 0 | 3.5 |
| 13 | Min | 8.698 | 98.091 | 0 | 139 | 0 | 17.455 |
| 14 | Max | 13.399 | 133.088 | 120 | 222 | 0 | 27.152 |

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Maureen Shania Deby. Lahir dari pasangan Masbihuri dengan Almh. Zulfia Dewiany di Kota Palembang pada tanggal 21 April 1999. Penulis merupakan anak ke dua dari empat bersaudara. Penulis menempuh Pendidikan formal di Sekolah Dasar Paramount Palembang, Sekolah Menengah Pertama Pusri Palembang, Sekolah Menengah Atas Plus Negeri 17 Palembang. Kemudian penulis melanjutkan Pendidikan di Perguruan Tinggi Negeri tepatnya di Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS pada tahun 2016 melalui jalur PKM. Selama menjadi mahasiswa, penulis sempat menjadi Staff Badan Semi Otonom Minat Bakat Himpunan Mahasiswa Material dan Metalurgi Departemen Teknik Material FTI-ITS 2017/2018. Penulis juga sempat menjadi Staff *Public Relation* NACE *Student Chapter* ITS 2017/2018. Penulis juga menjadi Tim Konseptor acara Silver Parade VI pada tahun 2018. Penulis juga merupakan Direktur Badan Semi Otonom Minat Bakat Himpunan Mahasiswa Material dan Metalurgi Departemen Teknik Material FTI-ITS 2019/2020. Penulis melaksanakan Kerja Praktik di PT. Dirgantara Indonesia (IAe) selama satu bulan. Penulis mengakhiri studi S1-nya dengan mengambil bidang Manufaktur khususnya *hydroxyapatite* pada *biodegradable implant*. Penulis dapat dihubungi melalui alamat *e-mail* dan nomor telepon: ingemaureen@yahoo.com dan 08117884262.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)