

PELAPISAN HIDROKSIAPATIT PADA LOGAM KS-01 DENGAN METODA SOL – GEL

(HYDROXYAPATITE COATING ON KS-01 METAL BY SOL – GEL METHOD)

Sulistioso G.S.¹, Setyanto T.², Henny Purwaningsih³, Susanti³ dan A.Sitompul¹

¹Pusat Teknologi Bahan Industri – BATAN

Puspiptek, Tangerang selatan

²Dept. Fisika – FMIPA IPB

³Dept. Kimia – FMIPA IPB

E-mail : sulistioso@gmail.com

Received 4 Maret 2011; revised 14 Maret 2011; accepted 11 April 2011

ABSTRAK

Telah dilakukan pelapisan hidroksiapatit (HAp) pada logam baja KS-01 buatan PT. Krakatau Steel. Sebelum dilapisi dengan HAp, baja KS-01 dinitridasi dengan metode nitridasi gas pada temperatur 525°C selama 3 jam. Tujuan pelapisan HAp pada permukaan sampel adalah untuk meningkatkan ketahanan korosi karena baja KS-01 adalah logam yang rentan terhadap korosi. Hasilnya lapisan FeN di permukaan sampel dapat menaikkan ketahanan korosi sehingga sampel dapat dilapisi dengan HAp, menggunakan metode *sol – gel*. Hasil pelapisan pada permukaan sampel menunjukkan lapisan yang homogen. Analisis difraksi sinar-X pada permukaan logam menunjukkan fasa yang dominan adalah fasa HAp, dan fasa lainnya adalah fasa apatit kelompok A dan fasa apatit kelompok B.

Kata kunci : Nitridasi, Baja KS – 01, Hidroksiapatit, *Sol – Gel*

ABSTRACT

Coating of hydroxyapatite (HAp) on steel metal (KS-01) made by PT. Krakatau Steel was conducted. Before coated with HAp, KS - 01 have been nitrided at 525°C for 3 hours with gas nitriding method. The purpose of nitriding is to improve corrosion resistance of the sample, because the material KS - 01 is susceptible to corrosion. FeN layer on the surface of sample as a product of nitridation process increased the corrosion resistance, so the sample could be coated with HAp, using sol-gel method. The coating on the surface of sample showed a homogeneous layer. After HAp coating, X-ray diffraction analysis on the surface of the metal, indicated that HAp as dominant phase and another phase are the phase apatite type A and type B.

Key words : Nitridation, KS – 01 steel, Hydroxyapatite, Sol – Gel

PENDAHULUAN

Patah tulang dapat disebabkan oleh kecelakaan transportasi, bencana alam, penggunaan alat berat, penggunaan perkakas rumah tangga maupun pada saat melakukan olah raga. Proses penyembuhan patah tulang dapat dipercepat dengan penanaman yang baik, misalnya dengan penanaman logam (implantasi). Prinsip penanaman logam adalah mengembalikan posisi patahan tulang ke posisi semula (reposisi) dan mempertahankan posisi tersebut selama masa penyembuhan patah tulang (imobilisasi) (Oktavia 2009).

Logam implan telah diaplikasikan untuk patah tulang pada bagian muka seperti hidung, rahang, dan lekuk mata (Kayin 2009). Selain pada mata, logam implan juga sering digunakan pada pangkal paha (*joint hip*) dan sebagai pengganti lutut yang rusak (*knee cap*). Logam yang digunakan untuk implantasi harus mempunyai kualitas yang baik karena logam tersebut akan ditanamkan di dalam tubuh untuk waktu yang lama antara 3 tahun sampai seumur hidup. Logam yang dapat digunakan sebagai implan diantaranya *stainless steel* (SS), paduan

kobalt dan paduan titanium (Thamaraiselvi 2005).

Logam SS yang sering digunakan sebagai logam implan adalah logam SS 316 dan SS 316L. Kedua jenis logam ini digunakan sebagai implan karena memiliki kadar karbon yang rendah sehingga resistensinya terhadap korosi cukup tinggi. Tapi paduan logam kobalt dan titanium memiliki sifat resistensi terhadap korosi yang lebih baik daripada logam SS namun harga kedua logam ini mahal sehingga penggunaannya menjadi lebih terbatas (Kim 2003).

Material yang memiliki sifat biokompatibel dengan tubuh adalah apabila saat diimplankan ke dalam tubuh tidak mengalami reaksi penolakan (Kayin 2009). Untuk meningkatkan kompatibilitas material implan dengan tubuh, material implan dilapisi dengan material lain yang biokompatibel. Selain meningkatkan resistensi terhadap korosi, pelapisan logam dengan biomaterial juga dapat mempercepat pembentukan tulang baru dan pembentukan ikatan antara permukaan implan dengan jaringan disekitarnya.

Senyawa apatit adalah contoh material yang biokompatibel, telah digunakan untuk melapisi logam SS 316L (Vijayalaxmi 2006) dan logam titanium (Kim 2003). Biomaterial yang digunakan sebagai pelapis logam akan menjadi media antara organ tubuh dan logam karena respon yang diberikan oleh tubuh kepada material yang diimplankan berbeda-beda tergantung pada sensitivitas tubuh penerima, maka dengan lapisan apatit diharapkan tubuh dapat menerima material implan. Selain digunakan sebagai material pelapis logam, senyawa apatit juga dapat digunakan sebagai material pensubstitusi tulang (Vazquez 2005).

Pelapisan logam menggunakan senyawa apatit dapat dilakukan dengan berbagai jenis metode, diantaranya metode *sol - gel*, *electrophoretic deposition (EPD)*, *thermal spraying*, *sputtering*, dan *pulsed laser deposition* (Kim 2003). Metode *sol - gel* memiliki keuntungan dibandingkan metode pelapisan lainnya karena prosesnya menggunakan suhu rendah dan komposisi kimia prekursor senyawa apatit yang dihasilkan dengan metode ini mudah dikontrol (Vijayalaxmi 2006) dan ketebalan lapisan mudah diatur, tapi membutuhkan waktu yang relatif lama.

Kebutuhan material implan di Indonesia terus meningkat, khususnya *boneplate* atau logam penyambung tulang yang patah atau retak (fiksasi). *Boneplate* walaupun terbuat dari logam yang mempunyai resistensi korosi sangat



Gambar 1. *Boneplate* (Kayin 2009)

tinggi, tapi tidak berarti mempunyai biokompatibilitas yang baik terhadap tubuh manusia karena itu dibutuhkan suatu *interface* agar terjadi kompatibilitas yang baik antara *boneplate* dan tubuh manusia. *Interface* tersebut berupa biomaterial yang mempunyai komposisi mirip dengan tulang manusia. Pada penelitian ini akan dilakukan pelapisan HAp pada logam yang berpotensi untuk dijadikan *boneplate*.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Logam yang digunakan dalam penelitian ini adalah logam yang diperoleh dari PT Krakatau Steel dengan kadar karbon 0,1%, material ini bukan termasuk baja tahan karat. Pelapisan HAp dengan metode *sol - gel* dalam keadaan basah dan melibatkan temperatur yang tinggi karena itu sebelum dilapisi dengan senyawa apatit, terlebih dahulu dinitridasi. Proses nitridasi adalah proses pelapisan senyawa nitrida pada permukaan logam yang bertujuan untuk meningkatkan resistensi terhadap korosi (Myung 2009; Muflihah 2004), serta mencegah terlepasnya ion - ion logam ke dalam tubuh.

HAp merupakan senyawa kalsium pospat yang paling stabil dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Unit kristal HAp mempunyai struktur heksagonal dengan parameter kisi a sebesar 9,432 Å dan c sebesar 6,881 Å (Aoki 1991). Kalsium pospat di dalam tubuh berbeda-beda tergantung pada peran senyawa tersebut dalam tubuh, misalnya pada gigi dibutuhkan kalsium pospat yang memiliki kandungan fluorida yang lebih besar dibandingkan pada tulang lain. Kristal apatit dapat mengandung karbon dalam bentuk karbonat yang dapat mensubstitusi formula HAp dengan menempati

dua posisi. Gugus karbonat yang mensubstitusi posisi OH⁻ pada struktur HAp disebut apatit karbonat tipe A (AKA) dan gugus karbonat yang mensubstitusi posisi (PO₄)³⁻ disebut apatit karbonat tipe B (AKB) (Wang 2005; Aoki 1991).

Metode

Penyiapan Sampel dan Nitridasi

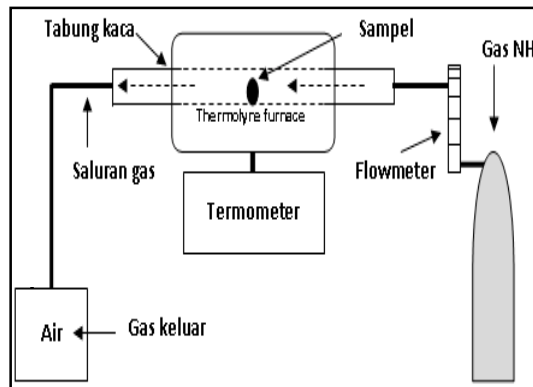
Baja KS-01 dipotong berbentuk koin dengan diameter 14 mm, kemudian dipoles dengan kertas gerinda (*grinding paper*), mulai dari grit 200 sampai grit 1200. Kemudian sampel dimasukkan ke dalam krusibel berbentuk perahu (*boat*), proses selanjutnya *boat* dimasukkan ke dalam tabung kaca yang terbuat dari kaca tahan panas seperti tampak pada Gambar 2. Setelah itu gas amoniak dialirkan dengan laju aliran gas 5 mL/menit. Temperatur tungku di set pada 525°C dengan waktu nitridasi 3 jam.

Sintesis dan Pelapisan HAp

Sintesis HAp dengan metode *sol – gel* (Rajabi 2007; Kumar 2008; Betts 1981) dilakukan sebagai berikut, serbuk Ca(NO₃)₂.4H₂O sebanyak 19,706 gram dilarutkan dalam etanol 96% sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 1 M. Larutan H₃PO₄ 80% sebanyak 6 mL dilarutkan dalam etanol 96% sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 1,67 M. Kedua larutan dicampurkan dengan cara meneteskan larutan H₃PO₄ ke dalam larutan Ca(NO₃)₂.4H₂O yang diaduk dengan kecepatan 300 rpm pada suhu ruang, sehingga campuran mempunyai rasio molar Ca/P = 1,67.

Kemudian larutan dipanaskan dalam media air selama 60 menit, pada suhu 60°C dan di *aging* selama ±12 jam pada suhu kamar. Larutan tersebut dipanaskan lagi selama 6 jam pada suhu 60°C sampai terbentuk *gel* (Rajabi 2007). Pelapisan dilakukan dengan cara meneteskan *gel* diatas keping sampel KS – 01 yang sudah dinitridasi, dan diratakan dengan spatula pada kedua permukaannya.

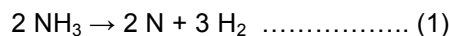
Setelah merata, sampel dipanaskan pada suhu 100°C selama 2 jam, pemanasan dimaksudkan untuk menguapkan air yang terdapat di dalam *gel* HAp. Kemudian dilanjutkan dengan sampel dipanaskan pada suhu 550°C selama 6 jam agar fasa HAp terbentuk dengan baik dan pelapisan menjadi lebih kuat. Kemudian dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 250°C selama 2 jam agar terjadi proses pelapisan HAp pada sampel.



Gambar 2. Setting nitridasi (Setiawan, 2009)

HASIL DAN PEMBAHASAN

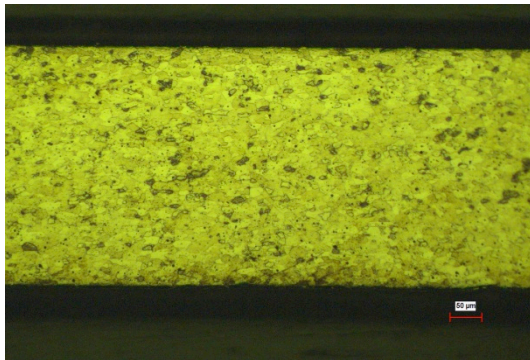
Nitridasi merupakan perlakuan pengerasan permukaan atau proses termokimia dengan melibatkan difusi nitrogen ke dalam permukaan suatu logam, pada temperatur penahanan yang sesuai dan berlangsung dalam jangka waktu tertentu, tergantung dari ketebalan lapisan atau aplikasi dari material yang diinginkan. Nitridasi biasanya dilakukan dengan gas nitrogen (N₂) atau gas amoniak (NH₃) atau campuran keduanya yang mengalami proses disosiasi (Wang 2005). Ada juga yang mendefinisikan nitridasi secara umum sebagai perlakuan pengerasan permukaan dengan melibatkan difusi nitrogen ke dalam suatu material sehingga dapat meningkatkan kekerasan, ketahanan aus, dan ketahanan korosinya. Pada makalah ini digunakan gas NH₃ *high purity* sebagai sumber gas N₂. Reaksi disosiasi yang terjadi adalah sebagai berikut :



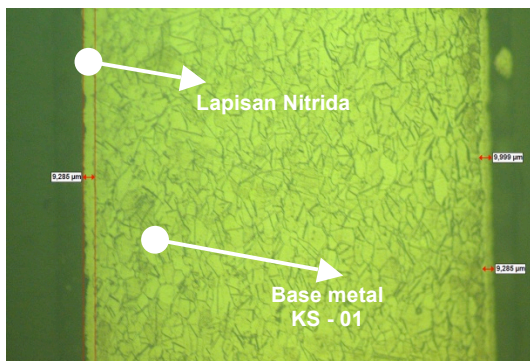
Kemudian N₂ akan bereaksi dengan Fe membentuk senyawa FeN (Setiawan 2009).

Proses nitridasi dilakukan untuk mendapatkan ketahanan korosi yang lebih baik dari sampel KS-01 karena jenis logam ini sangat korosif pada lingkungan air dan temperatur tinggi. Gambar 4 memperlihatkan lapisan nitrida yang merupakan fasa FeN.

Setelah dinitridasi, sampel baja KS-01 dilapisi dengan HAp dengan metode *sol – gel*, dan terbukti bahwa lapisan nitrida sangat efektif untuk mencegah terjadinya korosi, hal ini tampak



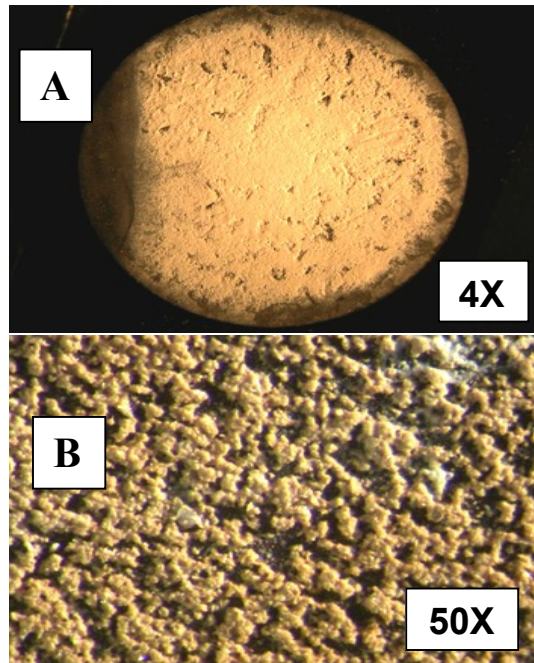
Gambar 3. Sampel KS-01 sebelum dinitridasi



Gambar 4. Lapisan nitrida, setelah sampel dinitridasi

dari foto penampang lintang struktur mikro sampel baja KS-01 yang telah dilapisi dengan HAp (Gambar 5), tidak tampak adanya cacat korosi walaupun sampel dipanaskan sampai 650°C. Lapisan FeN pada permukaan sampel tidak saja meningkatkan ketahanan korosi, menaikkan kekerasan tapi juga sebagai lapisan pelindung agar ion – ion logam tidak terlepas ke lingkungan tubuh.

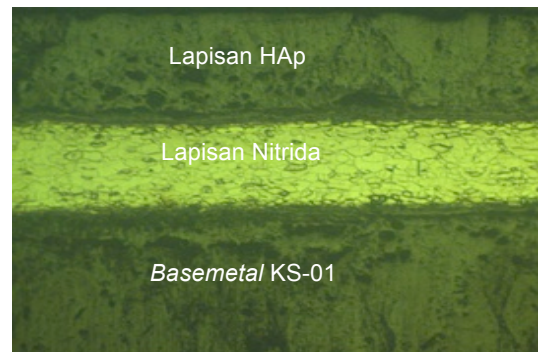
Pada Gambar 5(A), tampak bahwa lapisan HAp pada permukaan sampel, merupakan lapisan yang solid dan tidak berpori (*hard coated*), tetapi pada Gambar 5(B) (perbesaran 50X), tampak lapisan HAp merupakan poros material. Hal ini sangat baik, karena HAp akan menjadi pemicu untuk tumbuhnya tulang baru, jika HAp di permukaan sangat rapat (*hard coated*), maka peluang untuk tumbuhnya tulang baru sangat kecil, karena tidak ada ruang gerak bagi saraf – saraf dan pembuluh darah di permukaan tulang. Pada *boneplate* yang tidak dilapisi dengan biomaterial berpori, biasanya akan lama terjadinya penumbuhan tulang baru, dan bisa terjadi memar di sekitar tulang yang patah.



Gambar 5. Tampang permukaan sampel baja KS– 01 yang telah dilapisi HAp; (A) dengan perbesaran 4 kali; (B) dengan perbesaran 50 kali

Walaupun dari gambar penampang permukaan, lapisan HAp tampak berpori, tapi di bagian dalam yang bersentuhan langsung dengan logam (Gambar 6) merupakan lapisan yang rapat (*solid*), hal ini menunjukkan kekuatan ikatan, semakin rapat lapisan di bagian dalam maka semakin kuat ikatannya.

Tetapi ada juga kelemahan dari permukaan HAp yang berpori, karena lapisan HAp tersebut akan menyatu dengan tulang yang baru tumbuh, maka akibatnya *boneplate* tersebut sulit untuk dilepas. Padahal *boneplate* hanya didesain untuk fiksasi tulang yang patah,



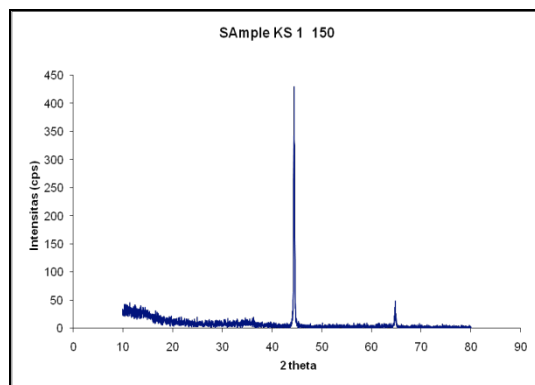
Gambar 6. Tampang lintang sampel baja KS – 01 yang telah dilapisi HAp

kemudian dilepas lagi, setelah tulang tumbuh dan kembali pada posisi semula, dalam jangka waktu antara 3 – 5 tahun.

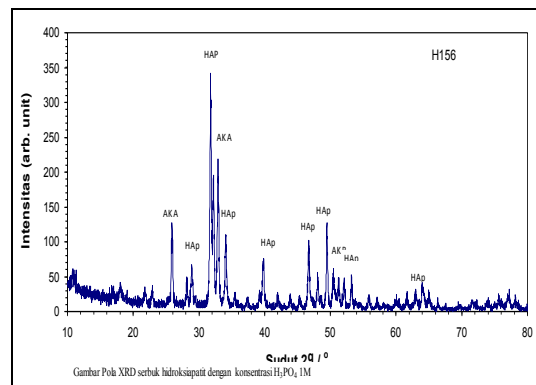
Gambar 7 adalah gambar pola difraksi dari sampel KS-01 sebelum dilapisi dengan HAp. Tampak hanya dua puncak yang muncul, dan hanya satu yang dominan, hal ini disebabkan karena plat difraksi dari *base metal* diambil dalam kondisi sampel berbentuk plat yang telah melalui reduksi, sehingga terjadi orientasi terarah (*preferred orientation*).

Gambar 8 adalah pola difraksi dari lapisan HAp dipermukaan sampel, tampak bahwa fasa HAp belum terbentuk sempurna, masih ada fasa AKA dan AKB, karena pemanasan yang dilakukan hanya sampai 550°C. Tapi keberadaan fasa AKA dan AKB bukan merupakan toksik bagi tubuh manusia, karena AKA dan AKB, termasuk apatit yang biokompatibel dengan tubuh. Pola difraksi yang muncul seluruhnya adalah fasa dari lapisan atau fasa dari apatit, sedangkan fasa dari *base metal* (sampel) tidak muncul, hal ini disebabkan karena lapisan yang terjadi pada sampel cukup tebal dan rapat di bagian dalam, sehingga sinar – X tidak dapat menembus sampai ke *base metal*.

Agar didapat HAp dengan kemurnian tinggi, maka pemanasan pada saat pembentukan HAp harus dilakukan sampai temperatur 1000°C selama paling sedikit 6 jam, akan tetapi karena HAp dilapiskan pada material yang mudah terkorosi (walaupun sudah dilapisi dengan nitrida) maka proses nitridasi hanya dilakukan pada temperatur 525°C.



Gambar 7. Pola difraksi sampel KS – 01



Gambar 8. Pola difraksi HAp pada pemanasan 550°C

KESIMPULAN

Nitridasi pada suhu 525°C, selama 3 jam, sangat efektif untuk meningkatkan ketahanan korosi dari baja KS – 01. Baja KS – 01 yang bukan baja tahan karat, dapat dilapisi dengan HAp menggunakan metode *sol-gel* setelah dinitridasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2009. *Apatite*. http://www.ipnl.in2p3.fr/cfi/apatite_3d.gi (diakses 12 Juni 2009)
- Aoki, H. 1991. *Science and medical application of hydroxyapatite*. Institute For Medical and Dental Engineering. Tokyo Medical and Dental University.
- Betts, F., Blumenthal, N.C., Doshier, A.S. 1981. Bone Mineralization. *J. Cryst. Growth* 53: 63-73
- Kayin B. 2009. *Bone Plate*. <http://www.biomed.edu.tr> (diakses 12 Juli 2009)
- Kim, H.W, Y.H.Koh, L.H. Li, S. Lee, and H.E.Kim. 2003. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol gel method. *Biomaterials* 25: 2533-2538.
- Kumar, A.R. and S. Kalainthan. 2008. Growth and characterization of nano-crystalline hydroxyapatite at physiological conditions. *Crist. Res Technol* 43: 640-644.

- Muflihah, S. 2004. *Nitridasi bahan stainless steel dan ketahanannya terhadap korosi pada temperatur tinggi*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor.
- Myung, S.T., M. Kumagai, K. Ichii, K. Aoki, Yasuyuki, Katada and H. Yashiroa. 2009. Nitridation of type 304 stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *Science* (1): 1-2.
- Oktavia D. 2009. *Menyambung tulang dengan logam*. <http://padang-today.com/> (diakses 10 Juni 2009)
- Rajabi, A.H, A. Behnamghader, A. Kazemzadeh, and F. Moztarzadeh. 2007. Synthesis and characterization of nano-crystalline hydroxyapatite powder via sol gel method. *Material and energy* 15:149-151.
- Setiawan, Dedi. 2009. *Pengaruh nitridasi terhadap ketahanan korosi stainless steel aisi 316l dalam cairan tubuh tiruan*. Tesis. Jurusan Fisika. FMIPA. ITS.
- Thamaraiselvi, T.V. and S. Rajeswari. 2005. Electro chemical behaviour of alkali treated and hydroxyapatite coated 316 LUM. *Trends biomater. artif. organs* 18: 2.
- Vazquez, C.G., C.P. Barba, N. Mungia. 2005. Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *Revista mexicana de fisica* 51: 284-293
- Vijayalaksmi, U. and S. Rajeswari. 2006. Preparation and characterization of microcrystalline hydroxyapatite using sol gel method. *Trends biomater.artif. organs* 19: 57-62.
- Wang, L., S. Jia, and J. Suna. 2005. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austentic stainless steel. *Surface and coating technology* 200: 5067-5070. China.