

PROSES SINTER LOGAM BERPORI PADUAN MAGNESIUM DENGAN KALSIMUM HIDRIDA SEBAGAI AGEN PENGEMBANG

Franciska P.L, Dhyah Annur^{1*}, I Nyoman Gede P.A², Aprilia Erryani, Ika Kartika³

^{*123}Pusat Penelitian Metalurgi dan Material-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Gedung 470
Kawasan Puspiptek Serpong Tangerang Selatan, 15314, Indonesia
E-mail : fran011@lipi.go.id

ABSTRAK

Pada beberapa tahun terakhir, magnesium menjadi perhatian kalangan peneliti, hal ini dikarenakan beberapa kelebihan utama dari magnesium adalah sifat mekanik yang meyerupai tulang dan biokompatibilitasnya yang baik. Dalam tubuh manusia magnesium akan mengalami proses degradasi secara alami, sehingga tidak diperlukan tindakan pembedahan lanjutan untuk pengangkatan implan ketika tulang telah sembuh. Tujuan dari penelitian ini adalah membuat logam berpori Mg- Zn dengan CaH₂ sebagai agen pengembang pembentuk pori dengan metode metalurgi serbuk. Campuran serbuk logam Mg, Zn dan CaH₂ dengan komposisi Zn 3% berat dan CaH₂ 5% konstan kemudian ditekan dengan beban 200 Psi dalam cetakan berbentuk silinder dengan $\phi=10$ mm pada temperatur kamar. Proses sintering dilakukan pada T=550°, 600° dan 650°C selama 5 jam dalam suasana argon, dan dilakukan pendinginan dalam tungku. Hasil sintering dikarakterisasi dengan XRD (X-ray diffraction) dan SEM (Scanning Electron Microscope). Dari hasil SEM terlihat bahwa pori yang terbentuk lebih homogen dengan ukuran pori 50-300 μ m. Dinding pada pori makro terlihat tebal dan kasar, untuk meningkatkan osteointegrasi implan dan butir paduan Mg-Ca-Zn terlihat lebih halus pada perbesaran 5000x. Hasil XRD menunjukkan terbentuknya fasa Mg, MgO, Mg₂Ca, Ca₂Mg₆Zn₃ dan MgZn₂.

Kata kunci: logam berpori, paduan magnesium, agen pengembang, kalsium hidrida, implan tulang

ABSTRACT

In recent years, magnesium has been a concern for many researchers, because of some major advantages of magnesium such as mechanical properties which close with bone and its good biocompatibility. In the human body magnesium will be degraded naturally, so no need further surgical action required for removal the implant when the bone has healed. The purpose of this research is to make Mg-Zn metal foam with CaH₂ as foaming agent by powder metallurgy method. A mixture of Mg, Zn and CaH₂ metal powders with constant composition of 3 wt% Zn and 5 wt% CaH₂ were mixed by shaker mill for 30 minutes, then pressed with 200 Psi load in cylindrical molds with $\phi = 10$ mm at room temperature. The sintering process is carried out at T = 550°, 600° and 650° C for 5 hours in argon atmosphere, and cooling in the furnace. The results of sintering were characterized by XRD (X-ray diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscope). The result of SEM showed that the foam were more uniform with pore size 50-300 μ m. Wall cell of pores seems thick and rough to improvement the implant's osteointegrasi and grain of Mg-Ca-Zn alloys are finer XRD results showed the formation of Mg, Mg₂Ca, Ca₂Mg₆Zn₃ and MgZn₂ phases.

Key word : metal foam, magnesium alloy, foaming agent, calcium hydride, bone implant

PENDAHULUAN

Struktur pori telah banyak diaplikasikan di hampir tiap sektor, mulai dari katalis hingga aplikasi struktural. Karena sifatnya yang mudah disesuaikan dan sifat mekaniknya yang baik, logam berpori juga dapat diaplikasikan di

bidang ortopedi khususnya untuk memperbaiki sifat osteointegrasi dari implan. Implan logam berpori hadir sebagai alternatif pengganti implan permanen yang memiliki beberapa kekurangan, diantaranya Ketidakesesuaian sifat mekanik antara logam paduanpermanen dan

tulang asli krn logam paduan permanen memiliki modulus elastisitas yang jauh lebih tinggi daripada tulang asli [1,2]. Dalam kondisi *in vivo*, terjadi ketimpangan sifat antara tulang dan implant yang menyebabkan fenomena klinis yang disebut *stress shielding* [3, 4]. Pada *stress shielding*, implant membawa beban yang besar dan area sekitar jaringan tulang kehilangan beban tegang. hal inilah yang menyebabkan *resorption* di sekitar jaringan tulang [4]. Untuk mengatasi kendala ini, logam paduan untuk implant permanen dibuat dengan struktur berpori untuk meminimalisir ketimpangan modulus elastisitas dengan tulang asli [5].

Logam magnesium (Mg) menjadi perhatian karena merupakan material yang tepat untuk aplikasi implan yang mampu terdegradasi dalam tubuh secara gradual, bermanfaat dalam penyerapannya atau jika kadarnya berlebih dapat dikeluarkan melalui urin [6,7]. Mg juga memiliki biokompatibilitas yang baik, densitasnya rendah, kekuatan spesifik yang tinggi [8]. serta modulus elastisitas yang hampir sama dengan tulang sehingga dapat menghindari *stress shielding* pada tulang [9]. Untuk aplikasi penggantian tulang, Ca merupakan elemen yang dapat digunakan dalam paduan logam Mg, hal ini dikarenakan Ca merupakan komposisi utama di dalam tubuh manusia yang dapat membentuk proses penyembuhan luka. Ca bersama dengan tulang juga dapat membentuk hidroksiapatit (HA) selama korosi di dalam tubuh [10]. Zinc merupakan elemen esensial untuk system imunitas dan untuk menjaga ko-faktor enzim pada tulang [11-12]. Secara metalurgi, penambahan Ca pada dalam paduan magnesium dapat meningkatkan ketahanan korosi, meningkatkan kekerasan, memperhalus mikrostruktur dan berkontribusi dalam pembentukan fasa Mg_2Ca [13]. Namun, komposisi Ca yang berlebih akan meningkatkan fasa intermetalik Mg_2Ca yang menurunkan potensial korosi paduan sehingga Mg-1Ca yang paling optimal [14]. Kalsium hidrida (CaH_2) digunakan sebagai agen pengembang untuk membentuk struktur berpori pada paduan magnesium. Peningkatan jumlah CaH_2 yang ditambahkan dalam paduan dapat mempengaruhi temperature sintering dan penghalusan butir paduan magnesium [15] serta meningkatkan solid solution dari Zn dan Ca dalam matriks Mg [16].

Pada penelitian kali ini, studi mengenai logam berpori paduan Mg-Ca-Zn dengan CaH_2 sebagai agen pengembang dilakukan dengan metode metalurgi serbuk. Pengaruh variasi temperature sinter terhadap struktur dan fasa akan dipelajari melalui karakterisasi SEM dan XRD.

METODE

Magnesium murni digunakan sebagai elemen mayor pada paduan ini (kemurnian 98.5%). Serbuk Zn sebanyak 3% wt merupakan material yang digunakan sebagai paduan serta CaH_2 sebanyak 5% wt digunakan sebagai agen pengembang untuk menghasilkan pori pada logam berpori (metal foam). Pencampuran serbuk Mg, Zn serta CaH_2 dilakukan melalui proses *dry milling* dengan *shaker ball mill* selama 30 menit. Setelah proses milling, campuran serbuk dikompaksi dengan beban 200 psi dan hasilnya berupa *green density* dengan diameter 10 mm. Proses kemudian dilanjutkan dengan *sintering* pada suhu bervariasi yaitu 550°, 600° dan 650°C dengan waktu tahan *sinter* 5 jam. Proses pemanasan inilah yang memicu pembebasan gas hidrogen pada serbuk partikel CaH_2 dan menghasilkan pori [17].

Sintering proses dilakukan dalam *tube furnace* dengan aliran argon dan laju pemanasan diatur pada 5°C/menit. Untuk mempelajari sifat dan strukturnya, sampel hasil sinter dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (XRD) dan scanning electron microscope (SEM). Analisa kuantitatif dilakukan dengan karakterisasi by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) yang terintegrasi dengan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil morfologi dan topografi sampel pada Gambar 1, diketahui bahwa mikrostruktur terdiri dari makro dan mikro pori, umumnya berbentuk *spherical*. Pori yang terbentuk *close cell* atau terisolasi yang tidak saling interkoneksi dengan pori lainnya. Terlihat bahwa pori paling besar terbentuk pada temperatur sinter paling tinggi yaitu 650°C, yaitu sekitar 50-300µm. Sedangkan pada temperatur sinter 550°C ukuran pori yang terbentuk sekitar 20-100 µm. Dan pada temperatur sinter 600°C ukuran pori yang terbentuk yaitu 20-200µm. Dinding sel pori terlihat menipis ketika temperatur sinter

semakin tinggi yang mengakibatkan terbentuknya pori *close cell*.

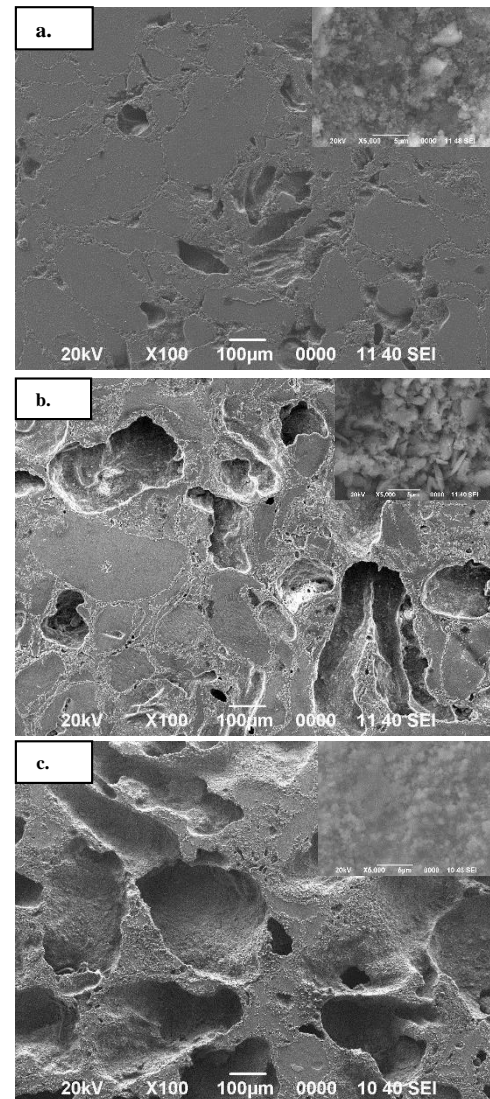
Selama proses sinter berlangsung, hidrogen tebebas dari hidrida sehingga pori terbentuk pada material. Fraksi dengan gas terbebas yang lebih besar dihasilkan dengan logam cair yang memiliki viskositas lebih tinggi [18-20]. Pada temperature 650°C, diperkirakan bahwa Mg telah mengalami proses leleh sehingga viskositas meningkat. Lapisan gelembung pembentuk pori akan lebih kuat dan pembebasan gas tidak mudah pada viskositas yang tinggi, sehingga pori dapat terbentuk dengan baik dan tidak mudah memecah. Pada metode metalurgi serbuk, semakin tinggi temperature sintering hingga mendekati temperatur logam cair akan menghasilkan viskositas yang lebih tinggi dibandingkan yang temperature sinter yang jauh di bawah temperature leleh logam.

Dari Gambar 1c, di sisi kanan atas (perbesaran 5000x) temperature sinter 650°C, terlihat bahwa butir lebih halus. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kenaikan temperature sinter juga dapat memperhalus butir logam paduan Mg-Ca-Zn.

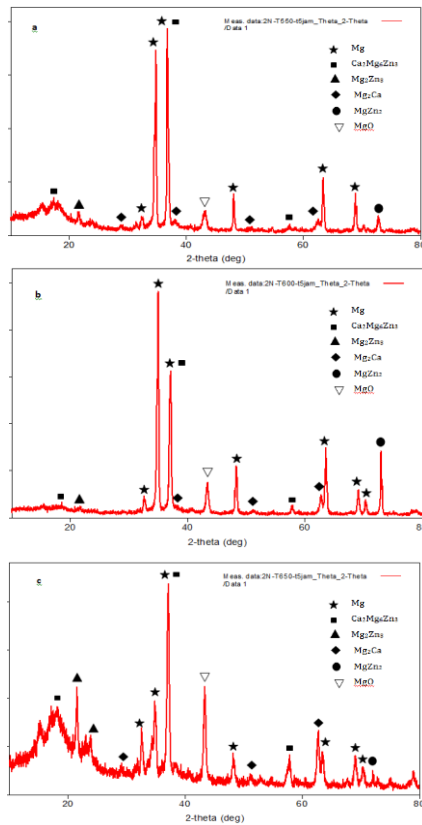
Secara umum juga, dapat terlihat bahwa dinding pada pori makro terlihat tebal dan kasar, dan hal inilah yang diinginkan untuk meningkatkan osteointegrasi antara implan dan tulang asli [21].

Hasil difraksi pada sintesis logam berpori Mg-Zn-CaH₂ dengan variasi temperatur sinter 550°, 600° dan 650°C dengan waktu tahan 5 jam terlihat pada Gambar 2. Dari grafik XRD menunjukkan bahwa fasa-fasa yang terbentuk memiliki kesamaan seperti αMg, Ca₂Mg₆Zn₃, MgO, Mg₂Zn₃, MgZn₂ and Mg₂Ca. Namun, pada temperatur sinter paling tinggi yaitu 650°C, puncak-puncak grafik terlihat jauh lebih tinggi untuk beberapa fasa seperti MgO, Mg₂Ca, Ca₂Mg₆Zn₃ dan Mg₂Zn₃ dibandingkan temperature sinter lainnya. Fasa MgO merupakan fasa yang harus dihindari karena menyebabkan kerapuhan (*brittleness*) pada paduan. Kemungkinan ini diakibatkan karena adanya kontaminasi oksigen di dalam furnace. Fasa Mg₂Ca and Mg₂Zn₃ muncul sebagai presipitat pada paduan Mg-Ca-Zn [22]. Paduan Ca dan Zn pada fasa intermetalik Mg₂Ca dan MgZn₂ merupakan fasa yang tidak stabil secara termal, sehingga meningkatkan sifat kekuatan dan ketahanan mulur (*creep*). Namun, fasa

intermetalik ini dapat menyebabkan korosi galvanik dan kerapuhan (*brittleness*) [1, 15].



Gambar 1. SEM Mikrostruktur paduan Mg dengan variasi temperatur sinter selama 5 jam; (a) 550°C, (b) 600°C dan (c) 650°C



Gambar 2. Grafik XRD paduan Mg dengan variasi temperatur sinter selama 5 jam; (a) 550°C, (b) 600°C dan (c) 650°C

SIMPULAN DAN SARAN

Pada studi kali, dilakukan pembuatan paduan logam berpori Mg-Zn menggunakan agen penembang CaH₂ dengan metode metalurgi serbuk pada temperature sinter yang berbeda-beda. Dari hasil SEM, peningkatan temperature sinter akan mempengaruhi keseragaman terbentuknya pori pada paduan akibat pelepasan hidrogen pada hidrida. Pada temperatur sinter 550°C ukuran pori yang terbentuk sekitar 20-100 µm, temperatur sinter 600°C ukuran pori yang terbentuk yaitu 20-200µm dan temperatur sinter 650°C sekitar 50-300µm. Selain itu, temperature sinter yang meningkat juga akan memperhalus butir paduan Mg-Ca-Zn. Hasil difraksi pada sintesis logam berpori Mg-Zn-CaH₂ dengan variasi temperatur sinter. Dari grafik XRD menunjukkan bahwa fasa-fasa yang terbentuk memiliki kesamaan seperti

αMg, Ca₂Mg₆Zn₃, MgO, Mg₂Zn₃, MgZn₂ and Mg₂Ca. Namun, pada temperatur sinter paling tinggi yaitu 650°C, puncak-puncak grafik terlihat jauh lebih tinggi untuk beberapa fasa seperti MgO, Mg₂Ca, Ca₂Mg₆Zn₃ dan Mg₂Zn₃. Fasa-fasa intermetalik ini dapat meningkatkan kekuatan dan ketahanan creep, namun bersifat brittle.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Tematik 2017. Ucapan terimakasih juga kami sampaikan kepada segenap Kelompok Penelitian Biokompatibel Material - Pusat Penelitian Metalurgi dan Material LIPI yang telah membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Zheng ,Y. F., Gu X. Witte. *Biodegradable metals*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 77 (2014) 1-34.

Ye, X., Wang, L., Tse, Z.T.H., Tang, G., Song, G. *Effects of high-energy electro-pulsing treatment on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti–6Al–4V alloy*. Materials Science and Engineering: C, 49 (2015) 851-860]

Rashmir-Raven, A.M., Richardson, D., Aberman, H., De Young, D. J. *The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite-coated and uncoated titanium rods*. Journal of Applied Biomaterials, 6 (1995) 237-242.

Nagels, J., Stokdijk, M., Rozing, P.M. *Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty*. Journal of Shoulder and Elbow Surgery, 12 (2003) 35-39.

Ryan, G., Pandit, A., Apatsidis, D.P., *Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications*. Biomaterials, 27 (2006) 2651-2670

Chang, L. dkk. 2013. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment. *Corrosion Science*, 72(0): 118-124.

Rosemann, P. dkk. 2013. Short and long term degradation behaviour of Mg–1Ca

- magnesium alloys and protective coatings based on plasma-chemical oxidation and biodegradable polymer coating in synthetic body fluid. *Materials and Corrosion*, **64**(8): 714-722.
- Brar, H.S. dkk. 2013. A study of a biodegradable Mg–3Sc–3Y alloy and the effect of self-passivation on the in vitro degradation. *Acta Biomaterialia*, **9**(2): 5331-5340
- Song, G. 2007. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, **49**(4): 1696-1701
- Lee, C. dkk. 2000. Effect of galvanic corrosion between precipitate and matrix on corrosion behavior of As-cast magnesium-aluminum alloys. *Metals and Materials*, **6**(4): 351-358
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K., U., Willumeit, R., Feyerabend, F., *Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion.: Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008, 12, 63–72;
- Rosenberg, K., Olsson, H., Morgelin, M., Heinegard, D., *Cartilage Oligomeric Matrix Protein Shows High Affinity Zinc-Dependent Interaction with Triple Helical Collagen.:* J Biol Chem, 1998, 273[32], 20397–403
- Hamid, R., Bakhsheshi, Rad., Mohd, Hasbullah, Idris., M., Rafiq, A. K., Saeed, F., *Microstructure Analysis and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg–Ca Implant Alloys.:* Materials and Design, 2012, 33, 88–97
- Franciska P. Lestaria, Ardi Trib, M. Dhyah Annura, I Nyoman G. Putrayasaa, Moch. Syaiful Anwara, Ika Kartikaa. Studi Penambahan Unsur Ca pada Paduan Binner Mg-Ca Terhadap Pembentukan Fasa dan Korosi In-vitro untuk Aplikasi Implan Mampu Luruh. *Majalah Mealurgi* (2015) 2:63-70
- I. Kartika, Yudi N. Thaha, Franciska P.L., Bambang Sriyono, *Advanced Materials Research*, 896 (2014) 267-271
- Dhyah Annur, M.I. Amal, Cahya Sutowo, Sulistioso G. Sukaryo, and Ika Kartika. Sintering of Mg-Ca-Zn Alloy Metallic Foam Based on Mg-Zn-CaH₂ System. *Advanced Materials Research Vol. 1112* (2015) pp 474-477
- A. Haibel., A. Rack., and J. Banhart., *Why Are Metal Foam Stable?.*: Applied Physics Letters, 2006, 89, 154102
- R. E. Raj, B. S. S. Daniel, Manufacturing challenges in obtaining tailor-made closed-cell structures in metallic foams, Springer London Ltd, (2008), 605–612.
- R. Surace, L. A. C. De Filippis, A. D. Ludovico, G. Boghetich, Experimental analysis of the effect of control factors on Aluminium foam produced by powder metallurgy, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 13 (2007), 156–167.
- Z.-L. Song, L.-Q. Ma, Z.-J. Wu, H. De-Ping, Effects of viscosity on cellular structure of foamed aluminum in foaming process, *Journal of Materials Science*, 35 (2000), 15–20.
- X.C.Xia, X.W.Chen, Z.Zhang, X.Chen, W.M.Zhao, B.Liao, B.Hur, “Effects of porosity and pore size on the compressive properties of closed-cell Mg alloy foam,” *Journal Magnesium Alloys*, vol. 1, pp. 330–335, 2013
- T. Zhou., M. Yang., Z. Zhou., J. Hu., Z. Chen., *Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Solidified/Powder Metallurgy Mg-6Zn and Mg-6Zn-5Ca at Room Temperature and Elevated Temperature.:* Journal of Alloys and Compounds, 2013, 560, 161-166