

Sinteran Hidroksiapatit dalam Atmosfera Nitrogen untuk Peningkatan Sifat Mikrokekerasan

(Sintering of Hydroxyapatite under Nitrogen Atmosphere for Improved Microhardness)

LEONG CHEE HUAN*, ANDANASTUTI MUCHTAR, TAN CHOU YONG, MASFUEH RAZALI & CHIN CHUIN HAO

ABSTRAK

Hidroksiapatit (HA) adalah sejenis kalsium fosfat yang merupakan komposisi kepada kebanyakan fasa mineral tulang dan enamel gigi. HA bersifat bioerasi dan berkonduksi osteo selain mempunyai afiniti biologi dan kimia yang bagus untuk tisu tulang. Dengan ciri tersebut, HA diguna secara luas sebagai graft tulang dan bahan salut bagi implan tisu keras manusia. Walau bagaimanapun, kerapuhan dan keliatan patah yang rendah HA tersinter menghadkan penggunaannya dalam aplikasi bebanan yang tinggi. Kajian ini tertumpu kepada mengenal pasti kesan atmosfera sinteran dengan gas nitrogen (N_2) ke atas sifat mekanik HA untuk aplikasi pergigian. Serbuk nano HA dicirikan dengan menggunakan mikroskop elektron pancaran. Cakera silinder HA dihasilkan dengan kaedah penekanan ekapaksi. Kemudian, cakera silinder HA dikenakan tekanan isostatik sejuk dan disinter dalam dua atmosfera sinteran yang berbeza iaitu sinteran dalam gas N_2 dan sinteran dalam udara pada suhu 1300°C . Ketumpatan, mikrostruktur, kestabilan fasa dan mikrokekerasan HA tersinter dicirikan. Secara keseluruhan, sinteran dengan menggunakan gas N_2 menyebabkan pertumbuhan saiz butiran yang lebih besar dengan ketumpatan relatif dan mikrokekerasan yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan atmosfera sinteran dalam udara. Dalam kajian ini, HA yang disinter dengan menggunakan gas N_2 pada suhu 1300°C menunjukkan mikrostruktur yang lebih tumpat, ketumpatan relatif (94%) dan mikrokekerasan (4.07 GPa) yang lebih tinggi jika berbanding dengan sinteran dalam udara tanpa penguraian HA. Kesimpulannya, penggunaan atmosfera sinteran dengan menggunakan gas N_2 pada suhu 1300°C dapat meningkatkan sifat kekerasan Vickers nanokomposit HA dengan mikrostruktur yang padat.

Kata kunci: Atmosfera sinteran; hidroksiapatit; sinteran dengan gas nitrogen

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is a type of calcium phosphate which constitutes most of the mineral phase of bones and tooth enamel. HA is biocompatible and osteoconductive; it also exhibits excellent chemical and biological affinity with bone tissues. With these characteristics, HA has been widely used as bone graft and coating material for human hard tissue implants. However, the brittleness and low fracture toughness of sintered HA limit its capability in load-bearing applications. This study focuses on determining the effect of sintering in nitrogen gas (N_2) atmosphere on the mechanical properties of HA. HA nanopowders were characterised using a transmission electron microscope. Next, HA powders were uniaxially pressed into pellets. The pellets were then isostatically cold-pressed and sintered in two types of atmospheres, namely, sintering in N_2 and sintering in air at 1300°C . The density, microstructure, phase stability and microhardness of sintered HA were characterised. Overall, sintering in N_2 led to the formation of larger grains with higher relative density and microhardness than sintering in air. In this study, HA sintered in N_2 at 1300°C exhibited more compact microstructure with higher relative density (94%) and microhardness (4.07 GPa) without decomposition in comparison to sintering in air. In conclusion, N_2 sintering at 1300°C improves the Vickers hardness of HA by yielding a more compact microstructure.

Keywords: Hydroxyapatite; sintering atmosphere; sintering in nitrogen gas

PENDAHULUAN

HA, sejenis kalsium fosfat, merupakan salah satu bahan mineral dalam tulang dan enamel gigi. Sebagai contoh, komposisi dentin manusia terdiri daripada 45% HA, 25% air dan 30% matriks organik (Antonio 2003; Khoo et al. 2015). HA bersifat bioerasi dan berkonduksian osteo (Mohd et al. 2008). Sifat HA ini membolehkan HA digunakan secara meluas dalam aplikasi pergigian termasuk sebagai pelapisan pulpa langsung endodontik, ortodontik, prostodontik dan perodontik (Dorozhkin 2013). Secara umumnya, bahan pergigian perlu tahan

lama dan bersifat bioerasi, menyerupai gigi sebenar serta mempunyai sifat mekanik dalam julat yang sesuai. Nilai kekerasan yang diperlukan oleh bahan korona gigi hendaklah hampir dengan kekerasan enamel, iaitu dalam julat 3.30 - 5.45 GPa. Selain itu, sifat kehausan bahan restorasi yang ideal juga hendaklah seperti gigi sebenar (Karimzadeh et al. 2014; Lim et al. 2010; Wu et al. 2016). Walau bagaimanapun, keliatan patah HA tersinter ($<1 \text{ MPa m}^{1/2}$) adalah lebih rendah jika berbanding dengan keliatan patah dentin yang berjulat dalam 1.13 - 2.02 $\text{MPa m}^{1/2}$ (Aminzare et al. 2013; Montoya et al. 2016). Kelemahan

dan kerapuhan HA menghadkan penggunaannya pada kawasan bebanan yang rendah sahaja (Lim et al. 2014; Lin & Chang 2015; Pei et al. 2014).

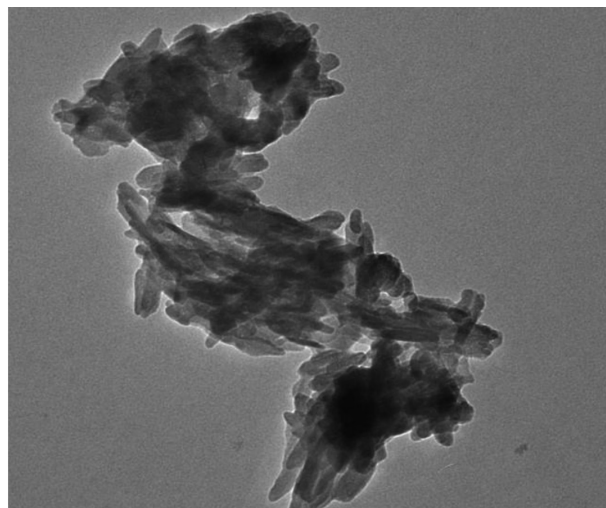
Kestabilan fasa HA merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi sifat mekanik HA yang terbentuk. Hal yang demikian adalah kerana pembentukan fasa kedua semasa penguraian HA, contohnya TCP (tetrakalsium fosfat) akan mengurangkan sifat mekanik HA (Tan et al. 2014; Wang et al. 2015). Oleh itu, penguraian HA hendaklah dielakkan bagi penghasilan HA tersinter yang mempunyai sifat mekanik tinggi untuk aplikasi pergigian. Secara umum, HA tulen terurai pada suhu 1300°C (Wang et al. 2015). Kalsium disingkirkan daripada struktur HA semasa penguraian HA. Penyingkiran kalsium daripada struktur HA meninggalkan ruang untuk pembentukan liang. Proses ini menyebabkan pengenduran struktur apatit dan kemudian mengakibatkan penguraian HA (Evis & Doremus 2007; Tan et al. 2014).

Sinteran merupakan salah satu proses yang paling penting dalam pemprosesan bahan seramik. Sinteran dikenali sebagai proses penggabungan serbuk supaya menjadi polihablar agregat yang tumpat dan kuat dengan pemanasan (Kang 2005). Pemilihan atmosfera sinteran yang sesuai adalah penting kerana ia dapat memberi kesan ke atas sifat bahan yang terbentuk (Fang 2010). Gas N₂ digunakan sebagai atmosfera sinteran HA dalam kajian ini. Kelebihan penggunaan gas N₂ sebagai atmosfera sinteran termasuklah gas N₂ merupakan gas semula jadi, iaitu dengan komposisinya 78% dalam udara. Di samping itu, gas N₂ bersifat lengai terhadap kebanyakan bahan yang disinter dan komponen relau (Hoffmann et al. 2012). Kajian Petre et al. (2014) melaporkan bahawa penggunaan gas N₂ semasa sinteran karbida boron dengan kaedah cucuh plasma membantu proses penempatan karbida boron. Selain itu, gas N₂ turut digunakan semasa sinteran HA dengan penambahan Teflon dan aluminium isopropoksida sebagai fasa kedua bagi mengelakkan berlakunya tindak balas di antara sampel dengan oksigen daripada atmosfera (Asif et al. 2014). Ini menunjukkan atmosfera sinteran gas N₂ berpotensi menghasilkan HA yang bersifat mekanik tinggi. Memandangkan HA tidak mempunyai sifat mekanik yang sesuai untuk aplikasi korona gigi, kajian ini menumpu kepada penggunaan gas N₂ dalam sinteran HA untuk meningkatkan sifat mekaniknya.

BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

Serbuk HA yang digunakan dalam kajian ini diperolehi secara komersial daripada Jinan Boss Chemical Industry Co., Ltd, China. Serbuk HA dicirikan dengan menggunakan mikroskop elektron pancaran (Transmission Electron Microscope, TEM) (Philips, CM 12). Mikrograf TEM serbuk HA (Rajah 1) menunjukkan bahawa zarah HA merupakan hablar yang berbentuk menyerupai rod memanjang. Julat taburan panjang zarah adalah antara 39 dan 90 nm dengan nilai puratanya 71 nm.

Hablar yang beraglomerat dapat diperhatikan dalam mikrograf TEM serbuk HA. Apabila hujung dua zarah primer



RAJAH 1. Mikrograf TEM serbuk HA

berlanggar, tautan akan berlaku yang menggabungkan kedua-dua zarah tersebut untuk menjadi zarah sekunder. Aglomerat terhasil daripada perlanggaran zarah sekunder yang berterusan dan kemudiannya mencapai saiz zarah yang lebih besar (Akbari et al. 2011; Fahami et al. 2012).

Sampel HA dalam bentuk cakera silinder dihasilkan menggunakan mesin penekanan ekapaksi (Carver, USA) pada tekanan sebanyak 30 MPa. Kemudian, penekanan isostatik sejuk (Cold Isostatic Press, CIP) dijalankan pada tekanan 200 MPa selama 1 min dengan menggunakan mesin penekanan isostatik sejuk (Riken PV-3K-80-80-U112).

Jasad anum HA disinter dalam gas N₂ dan udara pada suhu 1300°C. Suhu sinteran 1300°C dipilih kerana suhu ini merupakan suhu kritikal kerana penguraian HA berlaku (Wang et al. 2015). Relau (Bole LK/1862) digunakan untuk menjalankan sinteran sampel dengan menggunakan gas N₂. Pembekalan gas N₂ sebagai atmosfera sinteran ditetapkan pada sekitar 1.5 L/min. Satu set sampel HA yang lain disinter dengan atmosfera sinteran dalam udara (CMTS Furnace-L 16). Profil sinteran HA yang digunakan dalam kajian ini adalah berpandukan kepada cadangan profil sinteran HA oleh kajian terdahulu (Degaldo et al. 1999; Kamalanathan et al. 2014).

Ujian sampel yang berlainan dijalankan untuk menentukan sifat mekanik, fasa dan mikrostruktur yang terbentuk. Ujian yang dijalankan termasuk ujian ketumpatan relatif dengan menggunakan meter ketumpatan (Mettler Toledo, New Classic MS) berdasarkan prinsip Archimedes, pengujian fasa yang hadir dalam bahan melalui ujian belauan sinar-X (XRD) (Bruker, D8 Advance) dan analisis mikrostruktur melalui ujian mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) (Hitachi, SU8000). Sebelum ujian FESEM dijalankan, sampel dicagak sejuk, dicanai, digilap dan melalui proses punaran haba. Langkah penyediaan sampel tersebut adalah berdasarkan piawai ASTM E3-01 (Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens). Selain itu, ujian mikrokekerasan Vickers turut dijalankan dengan

menggunakan alat penguji mikrokekeraan (Shimadzu HVM). Nilai beban sebanyak 1.916 N (HV 0.2) dengan masa pelekukan selama 10 s digunakan dalam ujian ini. Tiga lekukan diambil bagi setiap sampel dan nilai kekerasan sampel diperoleh daripada purata ketiga-tiga bacaan lekukan tersebut.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KETUMPATAN RELATIF

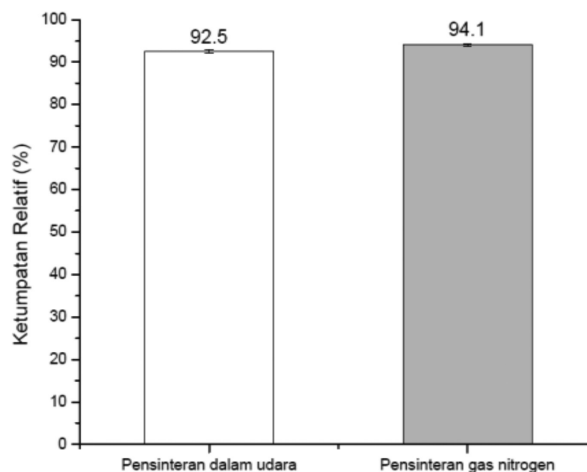
Secara amnya, pelbagai kajian teknik sinteran HA telah menunjukkan bahawa teknik sinteran HA dapat mempengaruhi sifat mekanik dan mikrostruktur HA yang terbentuk (Curran et al. 2010; Ergun 2011; Leong et al. 2014a). Antara teknik sinteran HA yang berbeza, sinteran dalam udara digunakan secara meluas dalam penghasilan HA kerana kaedah ini lebih ekonomi (Rahaman 2003). Oleh yang demikian, teknik sinteran HA dalam udara dipilih sebagai kawalan dalam kajian ini untuk membandingkan kesan sinteran dua atmosfera sinteran yang berbeza.

Rajah 2 menunjukkan ketumpatan HA tulen tersinter dengan dua atmosfera sinteran yang berbeza pada suhu 1300°C. Penggunaan atmosfera sinteran dengan menggunakan gas N₂ didapati dapat meningkatkan ketumpatan HA tulen berbanding dengan sinteran dalam udara. Dalam kajian ini, HA tulen yang disinter dalam atmosfera N₂ mampu menghasilkan ketumpatan relatif HA tulen yang lebih tinggi (94.1%) jika dibandingkan dengan ketumpatan relatif HA tulen yang disinter dalam atmosfera udara (92.5%).

Bahan HA yang berketumpatan tinggi diperlukan untuk aplikasi pergigian. Hal ini adalah kerana ketumpatan HA berkadar langsung dengan sifat mekaniknya dengan pembentukan mikrostruktur yang padat (Tan et al. 2014). Oleh yang demikian, pencapaian HA yang tumpat amat diperlukan supaya HA dapat berfungsi sebagai bahan pergigian.

MIKROSTRUKTUR

Mikrograf FESEM sampel HA tulen yang disinter dalam dua atmosfera sinteran yang berlainan ditunjukkan dalam Rajah 3. Purata saiz butiran yang terbentuk dalam sampel dengan sinteran menggunakan gas N₂ adalah lebih besar (0.69 µm) jika dibandingkan dengan purata saiz butiran

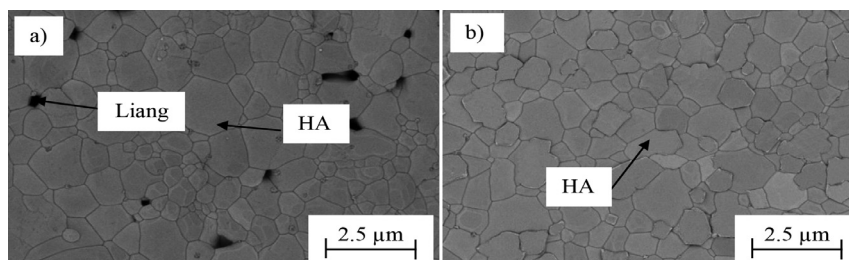


RAJAH 2. Ketumpatan relatif HA tulen yang disinter dalam dua atmosfera sinteran yang berlainan pada suhu 1300°C

sampel yang disinter dalam udara (0.59 µm). Mikrograf sampel menunjukkan liang yang dikesan pada sampel yang disinter dalam udara.

Dalam kajian ini, sinteran dalam atmosfera N₂ membantu pengukuhan jasad semasa sinteran dengan pencapaian ketumpatan HA tulen yang lebih tinggi (94.1%) berbanding atmosfera sinteran dalam udara (92.5%). Semasa sinteran HA, pertumbuhan butiran berlaku dengan pemindahan sempadan butiran untuk menghapuskan liang yang wujud dalam HA. Penghapusan liang ini mendorong kepada pembentukan mikrostruktur HA yang tumpat. Rajah 3(a) menunjukkan liang yang sedikit masih wujud dengan purata saiznya 0.28 µm. Manakala dalam Rajah 3(b), tiada liang yang boleh dicerap. Purata saiz butirannya adalah lebih besar (0.69 µm) berbanding purata saiz butiran yang ditunjukkan dalam Rajah 3(a) (0.59 µm). Hal ini menunjukkan bahawa kehadiran gas nitrogen sebagai atmosfera sinteran membolehkan pertumbuhan butiran yang lebih optimum sehingga liang yang terkandung dapat disingkirkan dengan lebih sempurna.

Gas nitrogen terbentuk daripada ikatan ganda tiga. Tenaga haba yang tinggi diperlukan untuk memutuskan ikatan ganda tiga dalam N₂. Ikatan N₂ yang kuat membolehkannya bersifat lengai terhadap kebanyakan bahan yang disinter (Angelo & Subramaniam 2008; Hoffmann et al. 2013). Dalam kajian ini, gas nitrogen



RAJAH 3. Mikrograf FESEM HA tulen yang disinter pada suhu 1300°C dengan a) sinteran dalam udara dan b) sinteran dalam atmosfera N₂ (kawasan kelabu mewakili HA; titik hitam mewakili liang)

memainkan peranannya sebagai daya paku untuk membenarkan pembentukan mikrostruktur HA tulen yang lebih tumpat. Semasa peringkat akhir sinteran, gas daripada atmosfera terperangkap ataupun bertindak balas dengan liang dalam sampel (Fang 2010). Kehadiran gas nitrogen sebagai media lengai semasa sinteran membenarkan HA bertindak balas secara sepenuhnya dan membolehkan proses penempatan berlaku dengan lengkap sehingga membentuk mikrostruktur yang tumpat (Rajah 3(b)). Sebaliknya, kehadiran udara semasa sinteran HA tulen dalam udara mengakibatkan pembentukan liang semasa peringkat sinteran akhir. Hal ini menyebabkan pembentukan mikrostruktur HA tulen yang kurang tumpat jika berbanding dengan HA tulen yang disinter dalam atmosfera N_2 .

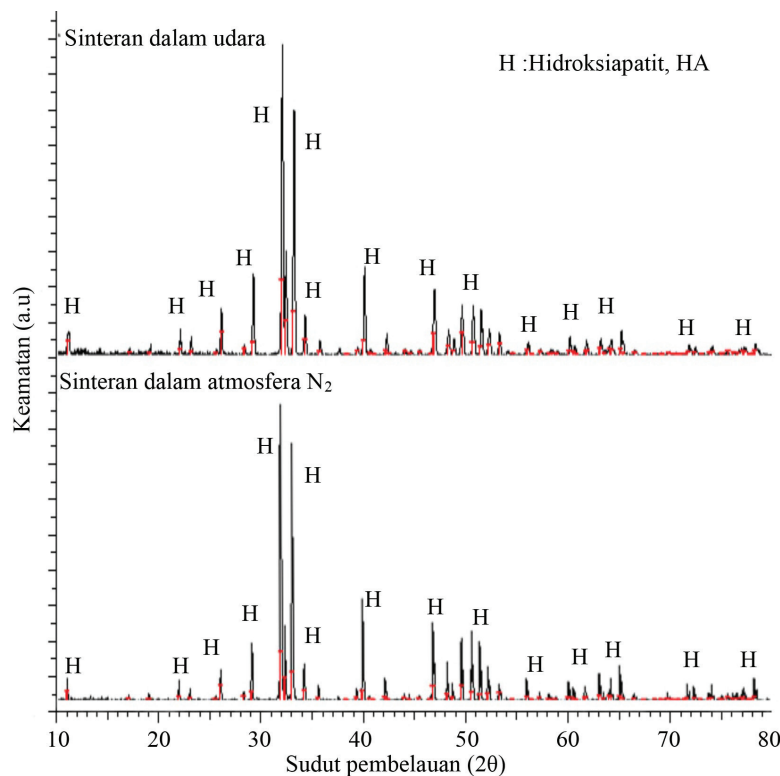
KESTABILAN FASA

Rajah 4 menunjukkan kesan penggunaan dua atmosfera sinteran yang berbeza ke atas kestabilan fasa HA tulen pada suhu sinteran 1300°C . Keputusan menunjukkan bahawa penggunaan kedua-dua atmosfera sinteran yang berbeza tidak merangsang penguraian HA. Ini dicerap apabila fasa selain daripada HA tidak dapat dikesan melalui ujian XRD sampel HA tulen.

Suhu sinteran pada 1300°C merupakan suhu kritikal berlakunya penguraian HA (Wang et al. 2015). Namun begitu, atmosfera sinteran yang digunakan dalam kajian ini tidak memberi kesan ke atas kestabilan fasa sampel

HA tulen yang terbentuk pada suhu 1300°C . Hal ini boleh dikaitkan dengan nilai ketumpatan seperti yang ditunjukkan dalam sub topik sebelum ini. Pembentukan fasa TCP dan tetrakalsium fosfat ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, TTCP) akibat daripada penguraian HA sering menjadi faktor yang mengakibatkan pembentukan HA yang berketumpatan rendah. Walau bagaimanapun, kestabilan fasa HA tulen yang disinter dengan kedua-dua atmosfera sinteran dalam kajian ini membenarkan peningkatan ketumpatan relatif yang tinggi (>90%) dengan susunan butiran yang padat. Pencapaian ketumpatan HA yang tinggi adalah penting supaya bahan tersebut mencapai sifat mekanik yang sesuai untuk aplikasi pergigian.

Kestabilan fasa HA tulen yang baik dalam kajian ini telah mengatasi hasil keputusan kajian Aminzare et al. (2013) dan Pei et al. (2014). Aminzare et al. (2013) melaporkan pembentukan fasa TCP pada HA tulen yang disinter dengan kaedah cucuh plasma pada suhu sinteran 1300°C telah menyebabkan penurunan ketumpatan relatif HA tulen. Dalam kajian Pei et al. (2014) pula, HA tulen yang disinter dengan kaedah sinteran dua peringkat terurai kepada TCP pada suhu sinteran 1150°C . Hal ini mungkin disebabkan oleh penggunaan kaedah sinteran yang berbeza. Penggunaan atmosfera sinteran dalam udara dan sinteran dengan menggunakan gas N_2 dalam kajian ini didapati mampu membentuk jasad yang tumpat dengan kestabilan fasa HA tulen yang lebih baik pada suhu yang tinggi jika berbanding dengan kaedah cucuh plasma dan kaedah sinteran dua peringkat yang dibahaskan dalam

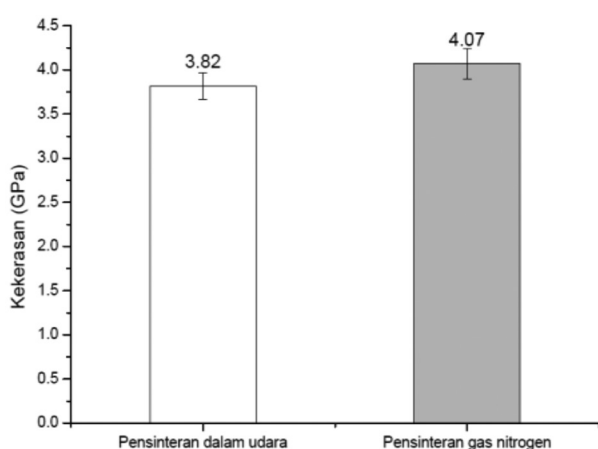


RAJAH 4. Spektrum pembelauan sinar X bagi HA tulen yang disinter dengan dua atmosfera sinteran yang berbeza pada 1300°C

kajian Aminzare et al. (2013) dan Pei et al. (2014). Hal ini mungkin boleh dikaitkan dengan pembentukan liang pada mikrostruktur HA dalam kajian Aminzare et al. (2013) dan Pei et al. (2014) yang menyebabkan pembentukan HA yang kurang tumpat jika dibandingkan dengan kajian ini.

MIKROKEKERASAN VICKERS

Hasil ujian mikrokekerasan Vickers ditunjukkan dalam Rajah 5. Keputusan ini adalah selari dengan hasil ketumpatan relatif yang diperoleh dalam kajian ini. Penggunaan gas N₂ sebagai atmosfera sinteran dapat meningkatkan kekerasan Vickers HA tulen jika berbanding dengan sinteran dalam udara.



RAJAH 5. Kekerasan Vickers HA tulen yang disinter dalam dua atmosfera sinteran yang berlainan pada suhu sinteran 1300°C

Kekerasan Vickers HA tulen yang disinter dalam udara ialah 3.82 GPa manakala HA yang disinter dalam gas N₂ adalah 4.07 GPa. Hal ini boleh dikaitkan dengan hasil keputusan ketumpatan relatif, mikrostruktur serta kestabilan fasa yang telah dibincangkan dalam sub topik sebelum ini. Mikrostruktur HA yang lebih tumpat bagi HA yang disinter dalam gas N₂ mendorong kepada peningkatan sifat mekanik HA yang dihasilkan. Sebaliknya, kehadiran liang dalam mikrostruktur HA tulen yang disinter dalam udara telah menyebabkan pembentukan sampel dengan ketumpatan dan kekerasan Vickers yang lebih rendah (Leong et al. 2014b).

Nilai kekerasan Vickers HA yang disinter dalam gas N₂ iaitu 4.07 GPa adalah pada julat yang lebih sesuai untuk dijadikan sebagai bahan pergigian kerana ia menghampiri kekerasan gigi asli yang ber julat pada 3.37 - 3.62 GPa (Anusavice et al. 2013). Korona gigi yang mana sifat mekaniknya rendah, seperti HA tulen yang diperoleh dengan sinteran dalam udara (3.82 GPa) dalam kajian ini mungkin tidak mampu untuk menahan daya kunyahan. Sebaliknya, sentuhan di antara gigi asli dengan korona gigi yang mempunyai kekuatan yang terlalu tinggi daripada gigi asli turut tidak digemari, contohnya penggunaan zirkonia sebagai

bahan pergigian yang mempunyai purata kekerasannya setinggi 12.26 GPa mungkin akan menyebabkan hakisan pada gigi asli (Anusavice et al. 2013; Chun & Lee 2014; Dorozhkin 2013; Karimzadeh et al. 2014). Justeru, HA yang disinter dalam atmosfera N₂ pada 1300°C dalam kajian ini dijangka mempunyai sifat kekerasan yang lebih sesuai untuk dijadikan sebagai korona gigi jika berbanding dengan bahan seramik pergigian yang lain.

KESIMPULAN

Keputusan ujian ketumpatan relatif, mikrostruktur, kestabilan fasa serta kekerasan Vickers dalam kajian ini membuktikan atmosfera sinteran menggunakan gas N₂ didapati sesuai sebagai atmosfera sinteran untuk HA tulen. Hal ini adalah kerana atmosfera sinteran dengan menggunakan gas N₂ menghasilkan HA tulen yang berketumpatan tinggi dengan susunan butiran yang padat. Selain itu, HA tulen yang disinter dalam atmosfera N₂ turut menunjukkan kekerasan Vickers yang lebih tinggi jika berbanding dengan atmosfera sinteran dalam udara. HA tulen yang dihasilkan dalam kajian ini berpotensi digunakan sebagai korona dalam aplikasi restorasi gigi.

PENGHARGAAN

Penulis merakamkan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia dan Kementerian Pengajian Tinggi atas tajaan projek melalui geran penyelidikan GUP-2014-070 dan FRGS/1/2013/SG06/UKM/01/1. Penulis juga merakamkan penghargaan kepada Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina UKM, Pusat Pengurusan Penyelidikan & Instrumentasi UKM dan SIRIM Berhad atas kemudahan menjalankan analisis yang disediakan.

RUJUKAN

- Akbari, B., Pirhadi Tavandashti, M. & Zandrahimi, M. 2011. Particle size characterization of nanoparticles - a practical approach. *Butirannian Journal of Materials Science & Engineering* 8(2): 48-56.
- Aminzare, M., Eskandari, A., Baroonian, M.H., Berenov, A., Razavi Hesabi, Z., Taheri, M. & Sadrnezhad, S.K. 2013. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. *Ceramics International* 39(3): 2197-2206.
- Angelo, P.C. & Subramaniam, R. 2008. *Powder Metallurgy*. New Delhi: Prentice Hall of India Private Limited.
- Antonio Nanci. 2003. *Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function*. Elsevier: St Louis.
- Anusavice, K.J., Shen, C. & Rawls, H.R. 2013. *Phillips' Science of Dental Materials*. 12. Haryana: Elsevier.
- Asif, M., Zhengyi, F., Weimin, W., Hao, W., Tiening, T. & Shahzad Ahmad Khan. 2014. Fluoridation and sintering of hydroxyapatite material and their mechanical properties. *Journal of Wuhan University of Technology* 29: 190-196.
- Badica, P., Borodianska, H., Xie, S., Zhao, T., Demirskyi, D., Li, P., Tok, A.I.Y., Sakka, Y. & Vasylykiv, O. 2014. Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere. *Ceramics International* 40(2): 3053-3061.

- Chun, K.J. & Lee, J.Y. 2014. Comparative study of mechanical properties of dental restorative materials and dental hard tissues in compressive loads. *Journal of Dental Biomechanics* 5: 1-6.
- Curran, D., Fleming, T., Towler, M. & Hampshire, S. 2010. Mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia compacts sintered by two different sintering methods. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21(4): 1109-1120.
- Delgado, J.A., Morejón, L., Martínez, S., Ginebra, M.P., Carlsson, N., Fernández, E., Planell, J.A., Clavaguera-Mora, M.T. & Rodríguez-Viejo, J. 1999. Zirconia-toughened hydroxyapatite ceramic obtained by wet sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10(12): 715-719.
- Dorozhkin, S.V. 2010. Calcium orthophosphates as bioceramics: State of the art. *J. Funct. Biomater.* 1(1): 22-107.
- Ergun, C. 2011. Enhanced phase stability in hydroxylapatite/zirconia composites with hot isostatic pressing. *Ceramics International* 37(3): 935-942.
- Evis, Z. & Doremus, R.H. 2007. Effect of Yf₃ on hot-pressed hydroxyapatite and monoclinic zirconia composites. *Materials Chemistry and Physics* 105(1): 76-79.
- Fahami, A., Nasiri-Tabrizi, B. & Ebrahimi-Kahrizsangi, R. 2012. Synthesis of calcium phosphate-based composite nanopowders by mechanochemical process and subsequent thermal treatment. *Ceramics International* 38(8): 6729-6738.
- Fang, Z.Z. 2010. *Sintering of Advanced Materials Fundamentals and Processes*. Philadelphia: Elsevier.
- Feng, P., Niu, M., Gao, C., Peng, S. & Shuai, C. 2014. A novel two-step sintering for nano-hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Scientific Reports* 4: 5599.
- Hoffmann, M.J., Fünfschilling, S. & Kahraman, D. 2013. Hot isostatic pressing and gas-pressure sintering. Dlm. *Ceramics Science and Technology*, disunting oleh Riedel, R. & Chen, I.W. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. hlm. 171-187.
- Kamalanathan, P., Ramesh, S., Bang, L.T., Niakan, A., Tan, C.Y., Purbolaksono, J., Hari Chandran & Teng, W.D. 2014. Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor. *Ceramics International* 40: 16349-16359.
- Kang, S.J.L. 2005. *Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Karimzadeh, A., Majid, R., Ayatollahi, Bushroa, A.R. & Herliansya, M.K. 2014. Effect of sintering temperature on mechanical and tribological properties of hydroxyapatite measured by nanoindentation and nanoscratch experiments. *Ceramics International* 40: 9159-9164.
- Khoo, W., Nor, F.M., Ardhyanta, H. & Kurniawan, D. 2015. Preparation of natural hydroxyapatite from bovine femur bones using calcination at various temperatures. *Procedia Manufacturing* 2: 196-201.
- Leong, C.H., Muchtar, A., Tan, C.Y., Razali, M. & Noor Faeizah Amat. 2014a. Sintering of hydroxyapatite/yttria stabilized zirconia nanocomposites under nitrogen gas for dental materials. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014: Article ID. 367267.
- Leong, C.H., Muchtar, A., Tan, C.Y. & Razali, M. 2014b. A review: Effect of sintering method on the decomposition of hydroxyapatite and density of hydroxyapatite zirconia composites. *Applied Mechanics and Materials* 465-466: 843-846.
- Lim, K.F., Andanastuti Muchtar, Rusnah Mustaffa & Chou Yong Tan. 2014. Synthesis and characterization of hydroxyapatite-zirconia composites for dental applications. *Asian Journal of Scientific Research* 7(4): 609-615.
- Lim, N.H., Kassim, A. & Huang, N.M. 2010. Preparation and characterization of calcium phosphate nanorods using reverse microemulsion and hydrothermal processing routes. *Sains Malaysiana* 39(2): 267-273.
- Lin, K. & Chang, J. 2015. Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. Dlm. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, disunting oleh Mucalo, M. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing. hlm. 3-19.
- Mohd Reusmaazran Yusof, Roslinda Shamsudin, Syafiq Baharuddin & Idris Besar. 2008. Fabrication of porous hydroxyapatite for bone graft substitutes via gas technique. *Sains Malaysiana* 37(4): 395-399.
- Montoya, C., Arola, D. & Ossa, E.A. 2016. Importance of tubule density to the fracture toughness of dentin. *Archives of Oral Biology* 67: 9-14.
- Rahaman, M.N. 2003. *Ceramic Processing and Sintering*. London: Taylor & Francis.
- Tan, C.Y., Singh, R., The, Y.C. & Tan, Y.M. 2014. The effects of calcium-to-phosphorus ratio on the densification and mechanical properties of hydroxyapatite ceramic. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12(1): 223-227.
- Wang, L.I., Wang, X.F., Yu, C.L. & Zhao, Y.Q. 2015. Effect of titanium addition on thermal stability of hydroxyapatite/zirconia nanocomposite. *Science of Sintering* 47: 107-112.
- Wu, Shih-Ching, Hsueh-Chuan Hsu, Shih-Kuang Hsu, Ya-Chu Chang & Wen-Fu Ho. 2016. Synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders through ballmilling and heat treatment. *Journal of Asian Ceramic Societies* 4: 85-90.

Leong Chee Huan*, Andanastuti Muchtar & Chin Chuin Hao
Department of Mechanical and Materials Engineering
Faculty of Engineering and Built Environment
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

Tan Chou Yong
Department of Mechanical Engineering
Faculty of Engineering, Universiti Malaya
50603 Kuala Lumpur, Wilayah Persekutuan
Malaysia

Masfueh Razali
Periodontology Department, Faculty of Dentistry
Universiti Kebangsaan Malaysia, Jalan Raja Muda Abdul Aziz
50300 Kuala Lumpur, Wilayah Persekutuan
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: cheehuan@hotmail.my

Diserahkan: 17 November 2016
Diterima: 10 Jun 2017