

## PENGARUH PENAMBAHAN PVA TERHADAP PENGURANGAN RETAK LAPISAN HIDROKSIAPATIT PADA Ti-6Al-4V ELI UNTUK APLIKASI BIOMEDIS

SANNY ARDHY<sup>1</sup>, ISLAHUDDIN<sup>2</sup>

Prodi Teknik Mesin, Universitas Dharma Andalas<sup>1,2</sup>

Email: sannyardhy@gmail.com<sup>1</sup>, email: islahuddin@unidha.ac.id<sup>2</sup>

DOI: <http://dx.doi.org/10.31869/rtj.v7i1.4664>

**Abstract :** *Ti-6Al-4V Extra Low Interstitial (ELI), one of the types of titanium alloys most widely used for orthopedic implants. However, the downside is that titanium is less bioactive. Therefore, Ti-6Al-4V ELI needs to be coated with hydroxyapatite to obtain good osseointegration in the human body. However, the results of several studies show that there are still many cracks found in the surface layer of hydroxyapatite. This research aims to reduce cracks in the Ti-6Al-4V ELI layer. The trick is to add PVA to strengthen the hydroxyapatite layer. This study uses the Dip Coating coating method. The hydroxyapatite used is commercial hydroxyapatite, nano-sized. This hydroxyapatite will later be mixed with Polyvinyl Alcohol (PVA, 17% and 20% by weight). After the specimens were coated, the sintering process was continued at temperatures of 800 °C, 900 °C and 950 °C. Then, microstructure examination was carried out using an optical microscope and Scanning Electron Microscope (SEM). The research results obtained, the addition of PVA can reduce cracks in the coating of the test specimen. Optimal results were obtained by adding PVA (20% weight), at 900 °C T sintering. The surface of the implant material is evenly coated and no cracks are found.*

**Keywords:** *Ti-6Al-4V ELI; hydroxyapatite; PVA; dip coating; crack.*

**Abstrak:** *Ti-6Al-4V Extra Low Intertitial (ELI), salah satu jenis titanium paduan yang paling banyak digunakan untuk implant ortopedi. Namun kekurangannya, titanium ini memiliki sifat kurang bioaktif. Karena itu, Ti-6Al-4V ELI perlu dilapisi hidroksiapatit agar didapat osseointegrasi yang baik di dalam tubuh manusia. Sungguhpun demikian, hasil beberapa penelitian menyebutkan, masih banyak ditemukan retak pada lapisan permukaan hidroksiapatit. Penelitian ini bertujuan untuk mengurangi retak pada lapisan Ti-6Al-4V ELI. Caranya yakni dengan menambahkan PVA untuk penguatan lapisan hidroksiapatit. Penelitian ini menggunakan metode pelapisan Dip Coating. Hidroksiapatit yang digunakan yakni hidroksiapatit komersil, berukuran nano. Hidroksiapatit ini nantinya akan dicampur dengan Polyvinyl Alcohol (PVA, 17 % dan 20 % weight). Setelah specimen dilapisi, dilanjutkan proses sintering pada temperatur 800 °C, 900 °C dan 950 °C. Kemudian, dilakukan pemeriksaan struktur mikro menggunakan mikroskop optik dan Scanning Electron Microscope (SEM). Hasil penelitian didapat, penambahan PVA dapat mengurangi retak pada lapisan specimen uji. Hasil optimal didapat pada penambahan PVA (20 % weight), pada T sintering 900 °C. Permukaan material implan terlapisi secara merata dan tidak ditemukan retak.*

**Kata kunci:** *Ti-6Al-4V ELI; hidroksiapatit; PVA; dip coating; retak.*

### A. Pendahuluan

Ti-6Al-4V *Extra Low Intertitial* (ELI), salah satu jenis titanium paduan yang paling banyak digunakan untuk implan ortopedi. Titanium ini memiliki sifat mekanik yang lebih baik dibanding titanium murni (CpTi) dan Ti-6Al-4V [1]. Titanium ini juga memiliki modulus elastisitas yang rendah, hampir mendekati modulus elastisitas tulang manusia. Namun kekurangannya, titanium ini memiliki sifat kurang bioaktif [2]. Karena itu, Ti-6Al-4V ELI perlu dilapisi hidroksiapatit (HA) agar didapat proses penyatuan implan dengan tulang (osseointegrasi) yang baik di dalam tubuh [3].

Sungguhpun demikian, hasil beberapa penelitian menyebutkan, masih banyak ditemukan retak pada lapisan permukaan HA [4-12]. Retak ini dikhawatirkan akan memicu kegagalan proses implantansi. Hal ini yang menjadi urgensi penelitian. Yakni, perlu dilakukan upaya untuk mengurangi retak pada pelapisan material implan tersebut [13]. Salah satunya, dengan melakukan penambahan

*Polyvinyl Alcohol* (PVA) pada suspensi HA [14-17]. Urgensi penelitian ini juga bermanfaat bagi aplikasi biomedis, khususnya mendapatkan ikatan adhesi lapisan material implan yang kuat, yang diharapkan nantinya mampu meningkatkan osseointegrasi dan mengurangi efek inflamasi dari implan [18].

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan formulasi produk lapisan HA yang tipis dan merata di seluruh permukaan Ti-6Al-4V ELI melalui metode pelapisan celup cepat (*Dip Coating*), serta mendapatkan daya rekat (*adhesi*) lapisan HA yang baik, sehingga lapisan HA tidak mudah retak saat proses pemadatan lapisan (*sintering*) [19].

Retak pada pelapisan HA disebabkan kurang kuatnya daya rekat lapisan HA pada permukaan material implan [4]. Seperti diketahui, HA merupakan biokeramik yang bersifat rapuh ketika dipanaskan (*sintering*) untuk pemadatan lapisan. Saat pemanasan, logam memiliki regangan yang besar, sementara HA memiliki regangan yang kecil. Kondisi inilah yang mengakibatkan tegangan termal yang mendorong terjadinya retakan [20].

Sejumlah penelitian menyebutkan, awalnya retak disebabkan lapisan HA yang tebal dan tidak merata terlapisi di daerah permukaan [20]. Kondisi ini menyebabkan retak pada permukaan lapisan saat proses *sintering*. Semakin banyak terjadi penumpukan (*aglomerasi*) HA, semakin banyak pula ditemukan keretakan pada lapisan [4].

Hal inilah yang menjadi rumusan permasalahan yang akan diteliti. Yakni untuk melihat bagaimana pengaruh penambahan PVA pada suspensi HA untuk menghasilkan lapisan yang tipis dan merata di seluruh permukaan lapisan material implan. Selanjutnya, juga untuk melihat bagaimana pengaruh penambahan PVA terhadap peningkatan daya rekat lapisan saat proses *sintering* nantinya.

Pendekatan pemecahan masalah dilakukan dengan studi literatur penelitian lima tahun terakhir [4-12]. Yakni melihat referensi penelitian serupa yang membandingkan metode pelapisan *Electro Phoretic Deposition* (EPD) dan *Dip Coating*. Material yang digunakan yakni Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V ELI, titanium TNTZ dan *stainless steel*. Suspensi yang digunakan yakni HA komersil dan HA tulang sapi [2, 11,12].

Berdasarkan *state of the art* di atas, dapat diambil *gap* penelitian, bahwa lapisan HA pada material implan cenderung mengalami retak ketika dipanaskan pada temperatur tinggi, di atas 800 °C [20]. Ini disebabkan daya rekat lapisan HA yang kurang kuat pada temperatur *sintering* yang tinggi. Hal ini menjadi *entry point* untuk menciptakan kebaruan (*novelty*) dalam penelitian ini. Yakni penambahan PVA untuk meningkatkan daya rekat dan mengurangi retak lapisan, terutama pada suhu *sintering* tinggi di atas 800 °C [14].

Ada dua hipotesis kenapa perlu ditambahkan PVA dalam penelitian ini. Pertama, PVA memiliki sifat tahan retak dan kekuatan lentur (*flexural strength*) yang baik karena dapat menyerap energi selama transformasi dari struktur tetragonal menjadi monoklinik saat temperatur pemanasan di atas 800 °C [15].

Kedua, PVA dapat menghantar kalor yang baik kepada Ti-6Al-4V ELI karena koefisien ekspansi termal PVA hampir mendekati koefisien ekspansi termal Ti-6Al-4V ELI [16]. Ikatan fasa PVA pada lapisan HA menjadi penghalang difusi, untuk melindungi retak pada lapisan.

PVA adalah polimer sintesis yang memiliki sifat biokompatibel dan adhesi yang baik [17]. PVA ini nantinya akan menjadi penghalang difusi, untuk melindungi retak pada lapisan. Dalam hal ini, PVA berfungsi sebagai penahan agar ikatan adhesi pada material dan suspensi HA tidak tertarik saat terjadinya proses pemanasan. Dengan adanya permukaan lapisan yang tidak mudah retak ini, sangat diharapkan untuk meningkatkan osseointegrasi dan mengurangi efek inflamasi dari implan.

## B. Metodologi Penelitian

Metode penelitian ini berupa penelitian eksperimental (pengujian) dengan menggunakan metode kualitatif dan kuantitatif. Metode pelapisan yang digunakan yakni metode celup cepat (*Dip Coating*) [19]. Variabel penelitian meliputi variasi prosentase *weight* (wt%) PVA dan HA, serta variasi temperatur *sintering*. Secara umum, penelitian ini dibagi dalam enam langkah tahapan pengerjaan.

Yakni persiapan spesimen uji, persiapan suspensi, proses pelapisan, proses sintering, pengukuran ketebalan, pengamatan karakteristik morfologi dan pemeriksaan struktur mikro.

Pertama, tahapan metode penelitian dimulai persiapan spesimen uji. Penelitian ini menggunakan 9 buah spesimen uji Ti-6Al-4V ELI (bentuk plat persegi), dimensi 10 mm x 10 mm x 4 mm. Setelah spesimen dipotong, dilakukan pengamplasan dengan menggunakan lembaran amplas *silicon carbida* dengan ukuran *mesh* 800-1500, kemudian dipoles dengan menggunakan bubuk alumina [21]. Selanjutnya, spesimen dibersihkan dengan larutan aseton, etanol 70 %, asam nitrat 25 % dengan kondisi pH 7,3 dan dicuci dengan air murni (Aquades) selama 30 menit [21]. Kemudian spesimen direndam selama 1 jam dalam larutan NaOH 1 mol [12]. Pembersihan terakhir menggunakan bak ultrasonik multi frekuensi dan dikeringkan dengan *stirring hot plate* selama 5 menit pada temperatur 50 °C [21]. Indikator capaian pada tahap pertama ini; memastikan permukaan spesimen uji yang rata, bersih dan bersifat kesat sehingga mudah untuk dilapisi HA.

Kedua, setelah tahap persiapan spesimen uji, dilanjutkan tahap persiapan suspensi. Untuk suspensi lapisan, digunakan hidroksiapatit komersil (Sigma Aldrich, USA) ukuran nano (200 nm) dan PVA ukuran nano, *purity* 95 %. Dipilihnya ukuran nano dalam suspensi ini, untuk menghasilkan lapisan HA yang bersifat tipis. Suspensi dibuat dengan 4 gram serbuk hidroksiapatit ditambah 17 wt% dan 20 wt% PVA yang dicampurkan dalam 100 ml larutan etanol pada pH 4.0 menggunakan penambahan larutan HNO<sub>3</sub> [22]. Setelah itu, dilakukan homogenisasi larutan dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam, dan dilanjutkan dengan sonikasi dalam bak ultrasonik selama 2 jam. Hidroksiapatit yang sudah menempel pada permukaan spesimen uji, dikeringkan selama 24 jam pada temperatur ruangan. Indikator capaian pada tahap kedua ini; didapatkan suspensi yang homogen dan tidak menggumpal sehingga nantinya bisa didapatkan lapisan yang tipis dan merata.

Ketiga, setelah dilakukan persiapan spesimen uji dan suspensi, kemudian dilanjutkan proses pelapisan. Untuk pelapisan ini, digunakan metode *dip coating*. Metode ini dipilih karena mudah dilakukan dan biayanya tidak mahal [19]. Pencelupan dilakukan dengan kecepatan penarikan 4 mm/s, mengacu hasil lapisan hidroksiapatit yang merata pada penelitian sebelumnya [19]. Indikator capaian pada tahap ketiga ini; didapatkan hasil pelapisan yang tipis dan homogen sehingga nantinya bisa meminimalisir retakan saat proses pemadatan lapisan (sintering).

Selanjutnya, tahap keempat; hasil lapisan akan dipadatkan dengan proses sintering dengan variasi temperatur 800 °C, 900 °C, dan 950 °C, dengan laju pemanasan (*heating rate*) 5 °C /menit [20]. Setelah dipanaskan, dilakukan *holding* selama 2 jam agar terjadi pemerataan temperatur pada spesimen uji, dilanjutkan *annealing* selama 24 jam. Sintering ini menggunakan *Vacuum Tube Furnace* GSL-1100. Indikator capaian pada tahap keempat ini; didapatkan hasil pelapisan yang padat dan tidak mudah retak.

Kemudian, tahap kelima; dilakukan pengukuran ketebalan menggunakan alat uji *Sanfix Thickness Gauge* (µm), Seri GM 280, dilanjutkan pengukuran cakupan permukaan (*surface coverage*) lapisan dengan menggunakan *software ImageJ* [20]. Indikator capaian pada tahap kelima ini; untuk mendapatkan data ketebalan dan *surface coverage* lapisan.

Berikutnya, tahap keenam; dilakukan pengamatan karakteristik morfologi hasil lapisan dengan menggunakan mikroskop optik Stereo Olympus LG-PS2, seterusnya dilakukan pemeriksaan struktur mikro dengan menggunakan *Scanning Electrone Microscope* (SEM) merek Hitachi (Japan), nomor S-3400 N dan seri EMAX X-Act [23]. Indikator capaian pada tahap keenam ini; untuk melihat adanya retakan atau tidak pada pelapisan. Untuk melihat prosentase retak lapisan, dilanjutkan penggunaan *software ImageJ* [20]. Nantinya, akan dibandingkan prosentase pengurangan retak lapisan spesimen uji tanpa penambahan PVA dengan penambahan PVA pada masing-masing temperatur sintering 800 °C, 900 °C, dan 950 °C.

### C. Pembahasan dan Analisa

#### 1. Morfologi hasil lapisan

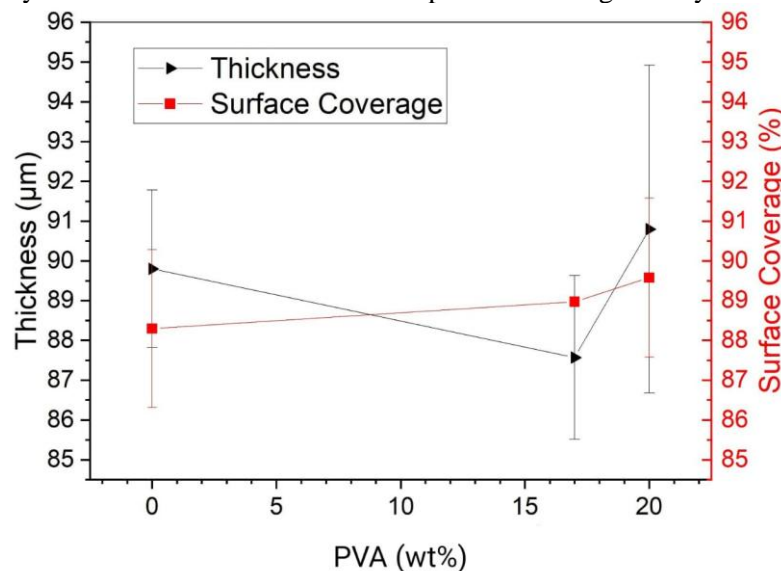
Dari hasil penelitian, secara umum dapat dilihat bahwa spesimen uji sudah terlapisi hidroksiapatit secara merata hampir di seluruh permukaan. Ini dapat dilihat dari gambar struktur mikro spesimen uji yang diamati dengan menggunakan mikroskop optik dan SEM. Penumpukan hidroksiapatit pada permukaan (aglomerasi) juga tidak banyak ditemukan.

Dari perhitungan *software ImageJ*, juga didapat cakupan permukaan (*surface coverage*) material implan terlapisi hidroksiapatit sebesar  $88.30 \pm 1.99$  % hingga  $89.58 \pm 2.00$  % (lihat Tabel 1). Selanjutnya, lapisan yang didapat yakni lapisan tipis dengan ketebalan lapisan  $87,57 \pm 2,06$   $\mu\text{m}$  hingga  $90,80 \pm 4,12$   $\mu\text{m}$ . Ini sesuai dengan hasil beberapa penelitian sebelumnya, yakni standar ketebalan lapisan hidroksiapatit untuk material implan sebesar 50-200  $\mu\text{m}$ , Adapun parameter optimal yang didapat dalam penelitian ini, penambahan PVA sebesar 20 %, prosentase *surface coverage*  $89.58 \pm 2.00$  %, dengan ketebalan lapisan  $90,80 \pm 4,12$   $\mu\text{m}$  (lihat tabel 1). Hasil pengukuran ketebalan dan *surface coverage* spesimen uji ini juga dapat dilihat pada Gambar 1.

Tabel 1. Ketebalan dan *Surface Coverage* Spesimen Uji

PVA (wt %)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Surface Coverage (%)
0	$89,80 \pm 1,98$	$88,30 \pm 1,99$
17	$87,57 \pm 2,06$	$88,97 \pm 0,07$
20	$90,80 \pm 4,12$	$89,58 \pm 2,00$

Lapisan spesimen uji yang disinter pada suhu tinggi  $900$   $^{\circ}\text{C}$  ini, tidak ditemukan retak. Secara keseluruhan, hasil permukaan lapisan yang merata ini, tentu baik untuk proses pematatan (densifikasi) khususnya untuk meminimalisir retak saat proses sintering nantinya.

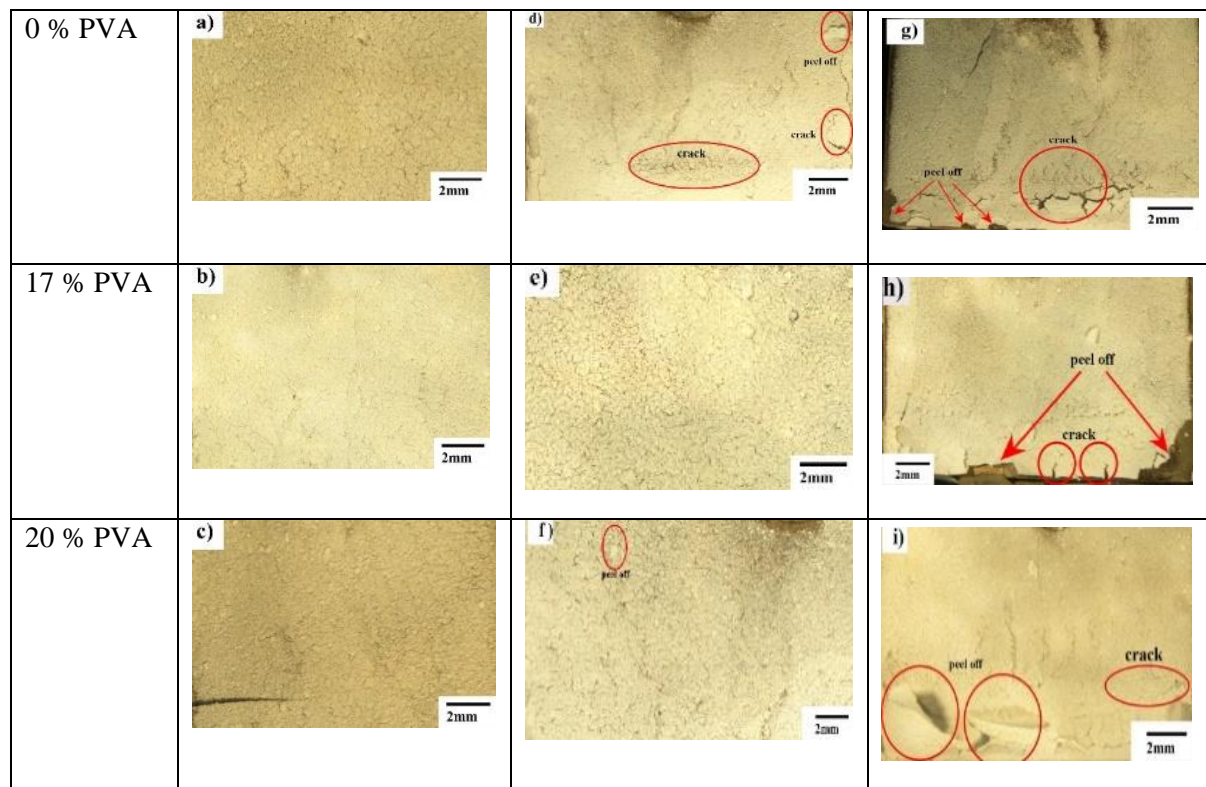


Gambar 1. Hasil pengukuran ketebalan lapisan dan *surface coverage* Ti-6Al-4V ELI terhadap % wt PVA.

#### 2. Pemeriksaan Retak Lapisan

Setelah melakukan pengukuran ketebalan dan *surface coverage* lapisan, kemudian dilakukan pemeriksaan retak lapisan melalui pengamatan karakteristik morfologi spesimen uji seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

T sintering ( $^{\circ}\text{C}$ )	800	900	950
------------------------------------	-----	-----	-----



Gambar 2. Morfologi lapisan spesimen uji saat suhu sintering 800 °C, 900 °C, dan 950 °C.

Pada Gambar 2 dapat dilihat, pada temperatur sintering 800 °C, retak lapisan tak ditemukan pada seluruh spesimen uji, baik yang ditambah PVA ataupun tidak. Selain disebabkan lapisan yang tipis dan merata, tak adanya retak ini juga disebabkan temperatur sintering 800 °C adalah suhu optimum yang mempengaruhi sifat kimia pelapis HA menjadi stabil (HA tidak mengalami perubahan struktur) karena memiliki daya rekat yang baik pada permukaan material. Pada temperatur sintering 800 °C ini, tidak ada degradasi Ti-6Al-4V ELI dan juga tidak ada dekomposisi HA yang diinduksi oleh logam.

Sebaliknya, pada T sintering 900 °C, retak baru ditemukan pada spesimen uji yang dilapisi HA tanpa penambahan PVA. Retak diinisiasi sejumlah pengelupasan lapisan, yang menimbulkan lapisan kosong (*void*) dan lepasnya ikatan pada bidang antar muka (*debonding*), selanjutnya lapisan memiliki retakan mikro [10].

Seperti diketahui, sintering diperlukan untuk pepadatan lapisan, Namun kelemahannya, suhu sintering yang tinggi juga bisa menyebabkan permukaan HA menjadi retak, karena sifat HA yang rapuh ditambah terjadinya perbedaan koefisien ekspansi termal antara HA dan material selama proses sintering, yang menghasilkan tegangan termal mendorong terjadinya retak.

Di samping itu, retak juga disebabkan perbedaan koefisien ekspansi termal [11, 12]. Saat sintering, koefisien ekspansi termal HA ( $15,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) lebih rendah dibanding koefisien ekspansi termal Ti-6Al-4V ELI ( $8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Karena HA memiliki koefisien ekspansi termal yang rendah dibanding logam, makanya HA tak dapat menghantar kalor yang baik kepada Ti-6Al-4V ELI. Perbedaan muai dan susut antar lapisan HA dan Ti-6Al-4V ELI ini juga menghasilkan tegangan termal dan tegangan tarik sisa yang akan mendorong terjadinya retak [12].

Selanjutnya, retak juga disebabkan proses pepadatan yang kurang sempurna, yakni terjadinya perubahan temperatur yang terlalu cepat saat pemanasan (*shock termal*). Unsur etanol yang digunakan sebagai pelarut HA terperangkap dalam rongga yang terbentuk pada proses pelapisan. Hal ini akan menimbulkan retak pada permukaan lapisan, karena etanol yang terperangkap tersebut menguap dengan cepat [12, 15].

Namun pada T sintering 900 °C ini, retak tak ditemukan pada spesimen uji yang dilapisi HA dengan penambahan PVA (17 % dan 20 % wt). Ini mengindikasikan adanya pengaruh penambahan PVA untuk meningkatkan daya rekat lapisan. Selanjutnya pada T sintering 950 °C, ditemukan retak pada seluruh spesimen uji.

#### D. Penutup

Dari hasil penelitian, secara umum dapat dilihat bahwa spesimen uji sudah terlapisi hidroksiapatit secara merata hampir di seluruh permukaan. Permukaan Ti-6Al-4V ELI hampir seluruhnya tertutup oleh hidroksiapatit (dengan cakupan permukaan 89-91 %). Retak tak ditemukan pada T sintering 800 °C, 900 °C, dan 950 °C. Retak baru ditemukan pada spesimen uji yang dilapisi hidroksiapatit tanpa penambahan PVA pada T 900 °C, dan 950 °C. Penambahan PVA pada penelitian ini mampu meminimalkan retak pada lapisan hidroksiapatit permukaan Ti-6Al-4V ELI. Diharapkan lapisan hidroksiapatit yang bebas retak pada permukaan Ti-6Al-4V ELI ini dapat menginisiasi mineralisasi dan kemudian melakukan osseointegrasi dengan cepat di dalam tubuh.

#### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Dikti atas bantuan dana hibah Penelitian Dosen Pemula dengan Nomor Kontrak : 186/E5/PG.02.00.PL/2023 tertanggal 19 Juni 2023.

#### Daftar Pustaka

- [1] Gnanavel S, Ponnusamy S, Mohan L, Muthamizhchelvan C. In Vitro Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V and 316L Stainless Steel Alloys for Biomedical Implant Applications. *J Bio- Tribo-Corrosion* 2018;4:4-11. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0118-8>
- [2] Priyadarshini B, Rama M, Chetan, Vijayalakshmi U. Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review. *J Asian Ceram Soc* 2019;7:397-406. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1669861>.
- [3] Harun WSW, Asri RIM, Sulong AB, Ghani SAC, Ghazalli Z. Hydroxyapatite-Based Coating on Biomedical Implant. *Hydroxyapatite - Adv. Compos. Nanomater. Biomed. Appl. Its Technol. Facet.*, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71063>.
- [4] Xia W, Fu L, Engqvist H. Critical cracking thickness of calcium phosphates biomimetic coating: Verification via a Singh-Tirumkudulu model. *Ceram Int* 2017;43:15729-34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.134>.
- [5] Jemat A, Ghazali MJ, Razali M, Otsuka Y, Rajabi A. Effects of TiO<sub>2</sub> on microstructural, mechanical properties and in-vitro bioactivity of plasma sprayed yttria stabilised zirconia coatings for dental application. *Ceram Int* 2018;44:4271-81. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.008>.
- [6] Canillas M, Pena P, De Aza AH, Rodríguez MA. Calcium phosphates for biomedical applications. *Bol La Soc Esp Ceram y Vidr* 2017;56:91-112. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.05.001>.
- [7] Bi Q, Song X, Chen Y, Zheng Y, Yin P, Lei T. Zn-HA/Bi-HA biphasic coatings on Titanium: Fabrication, characterization, antibacterial and biological activity. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2020;189:110813. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110813>.
- [8] Xu J, Aoki H, Kasugai S, Otsuka M. Enhancement of mineralization on porous titanium surface by filling with nano-hydroxyapatite particles fabricated with a vacuum spray method. *Mater Sci Eng C* 2020;111:110772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110772>.
- [9] Domínguez-Trujillo C, Ternero F, Rodríguez-Ortiz JA, Heise S, Boccaccini AR, Lebrato J, et al. Bioactive coatings on porous titanium for biomedical applications. *Surf Coatings Technol* 2018;349:584-92. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.037>.
- [10] Guillem-Martí J, Cinca N, Punset M, Cano IG, Gil FJ, Guilemany JM, et al. Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength

- for biomedical applications. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2019;180:245–53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.048>.
- [11] Harun WSW, Asri RIM, Alias J, Zulkifli FH, Kadirgama K, Ghani SAC, et al. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceram Int* 2018;44:1250–68. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.162>.
- [12] Singh A, Singh G, Chawla V. Impact of post coating heat treatment on the behavior of hydroxyapatite coatings: A review. *Mater Today Proc* 2018;5:17525–32. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.068>.
- [13] Islam MT, Felfel RM, Abou Neel EA, Grant DM, Ahmed I, Hossain KMZ. Bioactive calcium phosphate-based glasses and ceramics and their biomedical applications: A review. *J Tissue Eng* 2017;8. <https://doi.org/10.1177/2041731417719170>.
- [14] Limbong SF, Harsojuwono BA, Hartiati A. Pengaruh Pengaruh Konsentrasi Polivinil Alkohol dan Lama Pengadukan Pada Proses Pemanasan terhadap Karakteristik Komposit Biotermoplastik Maizena dan Glukomanan. *J Ilm Teknol Pertan Agrotechno* 2022;7:37. <https://doi.org/10.24843/jitpa.2022.v07.i01.p05>.
- [15] Tan R, Li F, Zhang Y, Yuan Z, Feng X, Zhang W, et al. High-Performance Biocomposite Polyvinyl Alcohol (PVA) Films Modified with Cellulose Nanocrystals (CNCs), Tannic Acid (TA), and Chitosan (CS) for Food Packaging. *J Nanomater* 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/4821717>.
- [16] Kamoun EA, Kenawy ERS, Chen X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *J Adv Res* 2017;8:217–33. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>.
- [17] Thangprasert A, Tansakul C, Thuaksubun N, Meesane J. Mimicked hybrid hydrogel based on gelatin/PVA for tissue engineering in subchondral bone interface for osteoarthritis surgery. *Mater Des* 2019;183:108113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108113>.
- [18] Jeong J, Kim JH, Shim JH, Hwang NS, Heo CY. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomater Res* 2019;23:1–11. <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3>.
- [19] Ayu HM, Izman S, Daud R, Krishnamurthy G, Shah A, Tomadi SH, et al. Surface Modification on CoCrMo Alloy to Improve the Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating. *Procedia Eng.*, vol. 184, 2017, p. 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.110>.
- [20] Gunawarman, Affi J, Sutanto A, Putri DM, Juliadmi D, Nuswantoro NF, et al. Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy (Ti-6Al-4V ELI) for Biomedical Application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1062, 2021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1062/1/012031>.
- [21] Gnanavel S, Ponnusamy S, Mohan L. Biocompatible response of hydroxyapatite coated on near- $\beta$  titanium alloys by E-beam evaporation method. *Biocatal Agric Biotechnol* 2018;15:364–9. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.07.014>.
- [22] Gnanavel S, Ponnusamy S, Mohan L, Radhika R, Muthamizchelvan C, Ramasubramanian K. Electrochemical Behavior of Biomedical Titanium Alloys Coated with Diamond Carbon in Hanks' Solution. *J Mater Eng Perform* 2018;27:1635–41. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3250-9>.
- [23] Dehghanghadikolaei A, Fotovvati B. Coating techniques for functional enhancement of metal implants for bone replacement: A review. *Materials (Basel)* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/ma12111795>