



**Sudaryatno Sudirham  
Ning Utari**

**Mengenal**

*Sifat-Sifat  
Material (1)*



# BAB 15

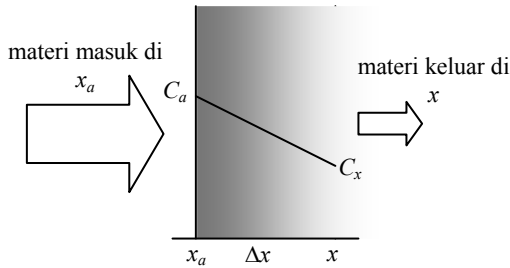
## Difusi

Difusi adalah peristiwa di mana terjadi tranfer materi melalui materi lain. Transfer materi ini berlangsung karena atom atau partikel selalu bergerak oleh agitasi thermal. Walaupun sesungguhnya gerak tersebut merupakan gerak acak tanpa arah tertentu, namun secara keseluruhan ada arah neto dimana entropi akan meningkat. Difusi merupakan proses *irreversible*. Pada fasa gas dan cair, peristiwa difusi mudah terjadi; pada fasa padat difusi juga terjadi walaupun memerlukan waktu lebih lama.

Cacat kristal yang berupa kekosongan posisi atom, memberikan peluang untuk menyusupnya atom asing. Atom asing juga berpeluang menempati posisi interstisial, terutama jika ukuran atom asing tersebut lebih kecil dari ukuran atom material induk. Posisi interstisial ini lebih memberikan kemudahan bergerak bagi atom asing maupun atom sendiri. Kita akan melihat peristiwa difusi ini dalam pembahasan berikut ini namun kita tidak mendalami terlalu jauh, melainkan sebatas apa yang perlu kita ketahui sehubungan dengan isi kuliah selanjutnya.

### 15.1. Analisis Matematis

**Kondisi Mantap.** Kita bayangkan suatu peristiwa difusi dalam keadaan mantap yang terjadi pada satu lapis material. Materi yang terdifusi menyebar dari konsentrasi yang tinggi ke arah konsentrasi yang lebih rendah, seperti diperlihatkan oleh Gb.15.1. Konsentrasi materi yang terdifusi bervariasi secara linier sebesar  $C_0$  di  $x_0$  menjadi  $C_x$  di  $x$ . Secara termodinamis, faktor pendorong untuk terjadinya difusi, yaitu penyebaran materi, adalah adanya perbedaan konsentrasi. Situasi ini analog dengan peristiwa aliran muatan listrik di mana faktor pendorong untuk terjadinya aliran muatan adalah perbedaan potensial.



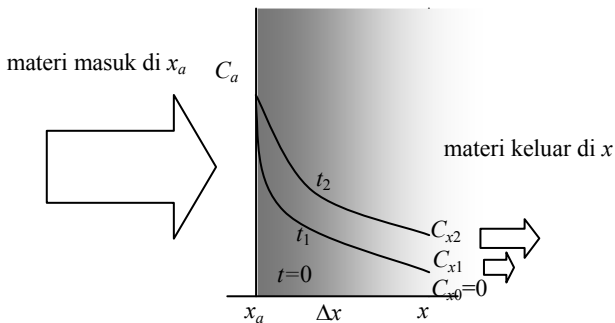
Gb.15.1. Difusi dalam keadaan mantap.

Analog dengan peristiwa listrik, *fluksi materi* yang berdifusi dapat kita tuliskan sebagai

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (15.1)$$

$D$  adalah *koefisien difusi*,  $dC/dx$  adalah variasi konsentrasi dalam keadaan mantap di mana  $C_0$  dan  $C_x$  bernilai konstan. Relasi (15.1) ini disebut *Hukum Fick Pertama* yang secara formal menyatakan bahwa fluksi dari materi yang berdifusi sebanding dengan gradien konsentrasi.

**Kondisi Transien.** Peristiwa yang lebih umum terjadi adalah peristiwa transien, di mana konsentrasi berubah terhadap waktu;  $C_x$  merupakan fungsi waktu yang juga berarti bahwa fluksi materi juga merupakan fungsi waktu. Keadaan transien ini digambarkan pada Gb.15.2. Pada  $t = 0$  konsentrasi di  $x$  adalah  $C_{x0} = 0$ ; pada  $t = t_1$  difusi telah terjadi dan konsentrasi di  $x$  meningkat menjadi  $C_{x1}$ ; pada  $t = t_2$  konsentrasi di  $x$  meningkat lagi menjadi  $C_{x2}$ , dan seterusnya.



Gb.15.2. Difusi dalam keadaan transien.

Perubahan konsentrasi adalah selisih antara fluksi yang masuk di  $x_a$  dan fluksi yang keluar di  $x$ ,  $J_{xa} - J_x$ . Selisih yang terjadi setiap saat ini merupakan laju perubahan konsentrasi,  $C_x$ . Sementara itu fluksi yang keluar di  $x$  adalah  $J_x = J_{xa} + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x$ . Oleh karena itu maka

$$\frac{dC_x}{dt} = -\frac{\partial J}{\partial x} \Delta x = \frac{d}{dx} \left[ D \frac{dC_x}{dx} \right] \quad (15.2)$$

Relasi (15.2) ini disebut *Hukum Fick Ke-dua*. Jika  $D$  tidak tergantung pada konsentrasi maka (15.2) dapat ditulis

$$\frac{dC_x}{dt} = D \frac{d^2 C_x}{dx^2} \quad (15.3)$$

Hukum Fick Kedua menyatakan bahwa laju perubahan komposisi sebanding dengan turunan kedua (*Laplacian*) konsentrasi.

## 15.2. Persamaan Arrhenius

Analisis matematis memberikan dasar untuk menafsirkan hasil-hasil eksperimen. Namun eksperimen itu sendiri merupakan proses yang tidak mudah dilakukan. Dari hasil eksperimen diketahui bahwa koefisien difusi,  $D$ , mengikuti persamaan Arrhenius

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (15.4)$$

Persamaan Arrhenius adalah persamaan yang menyangkut *laju reaksi*. Berikut ini penjelasan singkat mengenai hal tersebut.

Arrhenius (ahli kimia Swedia, 1859 - 1927) menyatakan bahwa laju reaksi,  $L_r$ , dapat dinyatakan dengan relasi

$$L_r = k e^{-Q/RT} \quad (15.5)$$

di mana  $Q$  adalah apa yang disebut *energi aktivasi (activation energy)* dalam satuan kalori/mole,  $R$  adalah konstanta gas (1,98 cal/mole K),  $T$  temperatur absolut K, sedangkan  $k$  adalah konstanta laju reaksi yang tidak tergantung pada temperatur. Relasi (15.1) disebut *persamaan Arrhenius*. Persamaan Arrhenius ini diperoleh dari hasil-hasil percobaan dan bukan diturunkan secara teori. Jika kita perhatikan

maka persamaan ini mirip dengan distribusi Maxwell-Boltzmann yang memberikan distribusi energi molekul gas.

Banyak peristiwa reaksi dan transformasi, baik kimia maupun non-kimia, dapat dijelaskan dengan persamaan Arrhenius. Persamaan ini digunakan untuk melakukan analisa hasil-hasil percobaan. Proses difusi, dan juga proses lain seperti perubahan komposisi, dapat dianalisa secara kinetik dengan mengukur laju terjadinya proses. Jika kita ambil logarithma dari persamaan (15.5) kita peroleh

$$\log L_r = \log k - \frac{Q}{2,303R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (15.6)$$

Dengan melakukan pengukuran laju reaksi pada berbagai temperatur,  $\log L_r$  di-plot terhadap  $(1/T)$  yang akan memberikan kurva garis lurus dengan kemiringan

$$\text{kemiringan} = - \frac{Q}{2,303R} \quad (15.7)$$

Dengan demikian energi aktivasi  $Q$  dapat dihitung. Prosedur yang sama dilakukan untuk menghitung  $Q$  pada persamaan (15.4).

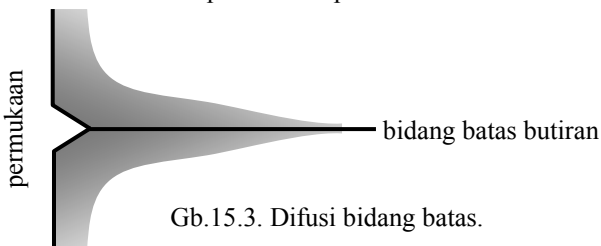
### 15.3. Macam Difusi

**Difusi Volume.** Difusi volume (*volume diffusion*) adalah transfer materi menembus volume materi lain, yang kita bahas di sub-bab sebelumnya, dan digambarkan pada Gb.15.1 dan Gb.15.2. Pada umumnya, atom yang bermigrasi dalam difusi volume pada padatan menghadapi halangan yang lebih besar dibandingkan dengan halangan yang dihadapi pada difusi volume dalam cairan atau gas. Hal ini terlihat dari enthalpi aktivasi atau energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi *menembus volume-padatan* dibandingkan dengan enthalpi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi *menembus volume-cairan* atau *volume-gas*.

Dalam struktur kristal, adanya kekosongan posisi atom memungkinkan atom di sebelahnya bergerak mengisi kekosongan tersebut sementara ia sendiri meninggalkan tempat semula yang ia isi menjadi kosong. Posisi kosong yang baru terbentuk akan memberikan kemungkinan untuk diisi oleh atom di sebelahnya; dan demikian seterusnya. Mekanisme ini merupakan mekanisme yang paling mungkin untuk terjadinya *difusi internal*. Kemungkinan lain adalah adanya atom yang lepas dari kisi kristalnya dan menjadi atom *interstitial* dan menjadi mudah bergerak.

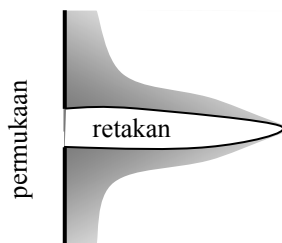
Jika dimensi atom yang berdifusi jauh lebih kecil dari dimensi atom materi yang harus ditembus, difusi interstisial mudah berlangsung. Mekanisme ini terjadi misalnya jika karbon, nitrogen, oksigen, dan hidrogen berdifusi ke dalam metal. Hal yang sama terjadi pada difusi ion-ion alkali ke dalam gelas silikat. Kehadiran atom-atom asing dalam posisi interstisial metal sangat mempengaruhi sifat-sifat mekanis metal.

**Difusi Bidang Batas.** Apabila di dalam padatan hadir butiran-butiran yang berlainan fasa dengan material induk, terbentuklah bidang batas antara butiran dengan material induk dan terjadilah gejala permukaan. Di bidang batas ini terdapat energi ekstra yang akan menyebabkan materi yang berdifusi cenderung menyusur permukaan. Peristiwa ini dikenal dengan *difusi bidang batas (grain boundary diffusion)*. Inilah macam difusi yang ke-dua. Energi aktivasi yang diperlukan pada difusi bidang batas ini lebih rendah dari energi aktivasi pada difusi volume. Mekanisme ini diperlihatkan pada Gb.15.3.



Gb.15.3. Difusi bidang batas.

**Difusi Permukaan.** Macam difusi yang ke-tiga terjadi manakala ada retakan; materi yang berdifusi cenderung menyusur permukaan retakan. Difusi macam ini dikenal dengan *difusi permukaan (surface diffusion)*. Konsentrasi di permukaan retakan lebih tinggi dari konsentrasi di volume. Energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi permukaan lebih rendah dibanding dengan energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi bidang batas. Gb.15.4. secara skematis menggambarkan macam difusi yang ke-tiga ini.



Gb.15.4. Difusi permukaan.

Jadi jika  $Q_{vol}$  adalah energi aktivasi untuk difusi volume,  $Q_{bb}$  adalah energi aktivasi untuk difusi bidang batas, dan  $Q_{perm}$  adalah energi aktivasi untuk difusi permukaan, maka

$$Q_{vol} > Q_{bb} > Q_{perm} \quad (15.8)$$

Tidak banyak sistem di mana ketiga macam energi aktivasi tersebut dapat ditentukan; dari yang sedikit itu diperoleh perbandingan [12]

$$Q_{vol} : Q_{bb} : Q_{perm} \approx 4 : 3 : 2 \text{ atau } 4 : 2 : 1 \quad (15.9)$$

Sejalan dengan perbedaan energi aktivasi, maka koefisien difusi mempunyai nilai

$$D_{perm} > D_{bb} > D_{vol} \quad (15.10)$$

Namun perlu diingat bahwa terjadinya difusi tidak hanya ditentukan oleh koefisien difusi saja. Jumlah materi yang terdifusi ditentukan juga oleh konsentrasi materi yang ada seperti diperlihatkan oleh persamaan (15.1). Di samping itu luas bidang yang secara efektif memberikan jalan untuk terjadinya difusi juga memegang peran. Walaupun  $D_{bb} > D_{vol}$  namun jika luas permukaan bidang batas ini jauh lebih kecil dari luas bidang untuk terjadinya difusi volume, maka difusi volume akan lebih dominan.

#### 15.4. Efek Hartley-Kirkendall

Penelitian proses difusi antara asetat selulosa dan aseton oleh Hartley, dan antara tembaga dan kuningan oleh Kirkendall, dipandang sebagai pembuktian terjadinya difusi melalui mekanisme pengisian kekosongan posisi atom.

Suatu proses difusi yang rumit terjadi apabila difusi biner antara dua material A dan B berlangsung dengan kecepatan yang berbeda; material B berdifusi menembus A jauh lebih cepat dibandingkan dengan difusi materi A menembus B. Perbedaan kecepatan difusi yang besar membuat seolah-olah batas antara A dan B *bergeser* ke arah B. Transportasi materi B ke arah A yang berlangsung demikian cepat, meninggalkan rongga-rongga di B.

Efek Hartley-Kirkendal juga menunjukkan bahwa *difusi timbal balik* dalam alloy biner terdiri dari dua jenis pergerakan materi yaitu A menembus B dan B menembus A. Analisis yang dilakukan oleh Darken menunjukkan bahwa dalam proses yang demikian ini koefisien difusi terdiri dari dua komponen yang dapat dinyatakan dengan

$$D = X_B D_A + X_A D_B \quad (15.11)$$

$X_A$  dan  $X_B$  adalah fraksi molar dari A dan B,  $D_A$  adalah koefisien difusi B menembus A (murni), dan  $D_B$  adalah koefisien difusi A menembus B (murni).

### 15.5. Difusi Dan Ketidak-Sempurnaan Kristal

Kekosongan posisi atom dalam kristal merupakan salah satu ketidak-sempurnaan kristal yang agak istimewa. Tidak seperti yang lain, kekosongan posisi ini hadir dalam keseimbangan di semua kristal. Padatan menjadi “campuran” antara “kekosongan” dan “isian”. Jika  $N_v$  adalah jumlah posisi kosong,  $N_0$  adalah total seluruh posisi, dan  $E_v$  adalah energi yang diperlukan untuk membuat satu posisi kosong, maka perhitungan (yang tidak kita berikan di sini) memberikan relasi

$$\frac{N_v}{N_0 - N_v} = e^{-E_v / kT} \quad (15.12)$$

Sebagai gambaran,  $E_v = 20\,000$  cal/mole, maka pada 1000K ada satu kekosongan posisi dalam  $10^5$  posisi atom.

Perhitungan ini adalah untuk kristal murni. Dalam kenyataan suatu padatan mengandung pengotoran yang dapat melipatgandakan jumlah kekosongan, suatu hal yang akan mempermudah terjadinya difusi. Selain migrasi kekosongan, migrasi interstisial dapat pula terjadi apabila atom materi yang berdifusi berukuran cukup kecil dibandingkan dengan ukuran atom material yang ditembusnya.

Pada kristal ionik terdapat ketidak-sempurnaan Frenkel dan ketidak-sempurnaan Schottky sebagaimana kita bahas di sub-bab 7.3.3. Ketidak-sempurnaan ini tidak mengganggu kenetralan listrik, dan kristal tetap dalam keseimbangan sebagaimana yang terjadi pada kehadiran kekosongan posisi. Ketidak-sempurnaan Frenkel berupa kekosongan kation perpasangan dengan kation interstisial; ketidak-



sempurnaan Schottky berupa pasangan kekosongan kation dan anion. Ketidak-sempurnaan mana yang akan terjadi tergantung dari besar energi yang diperlukan untuk membentuk kation interstisial atau kekosongan anion. Pada kristal ionik konduktivitas listrik *pada temperatur tinggi* terjadi karena difusi ion dan hampir tidak ada kontribusi elektron. Oleh karena itu konduktivitas listrik sebanding dengan koefisien difusi.

$$\sigma_d = k_d \left[ \frac{C_d q_d^2}{kT} \right] D_d \quad (15.13)$$

$\sigma_d$  adalah konduktivitas listrik oleh konduksi ion,  $C_d$  dan  $q_d$  adalah konsentrasi dan muatan dari ketidak-sempurnaan yang berperan,  $k_d$  tergantung dari macam ketidak-sempurnaan;  $k_d = 1$  untuk ion interstisial, sedangkan untuk kekosongan sedikit lebih besar dari 1.

### 15.6. Difusi Dalam Polimer Dan Silikat

Difusi dalam polimer terjadi dengan melibatkan gerakan molekul panjang. Migrasi atom yang berdifusi mirip seperti yang terjadi pada migrasi interstisial. Namun makin panjang molekul polimer gerakan makin sulit terjadi, dan koefisien difusi makin rendah.

Pada silikat ion silikon biasanya berada pada posisi sentral tetrahedron dikelilingi oleh ion oksigen. Ion positif alkali dapat menempati posisi antar tetrahedra dengan gaya coulomb yang lemah. Oleh karena itu natrium dan kalium dapat dengan mudah berdifusi menembus silikat. Selain itu ruang antara pada jaringan silikat tiga dimensi memberi kemudahan pada atom-atom berukuran kecil seperti hidrogen dan helium untuk berdifusi dengan cepat. Lihat struktur gelas silikat Gb.7.11.