

Capítulo 2

Técnicas Experimentales y modelos cinéticos

2.1. Difracción de rayos X

Una de las propiedades característica de los rayos X es que interactúan con la materia existiendo la posibilidad de que difracten con ella. La difracción se produce cuando la unión entre las partículas, sean átomos o moléculas, tienen una distancia similar a la longitud de onda de la radiación. Cuando esta radiación después de interactuar con la materia se encuentra en fase, la intensidad aumenta de forma sinérgica. Cuando la radiación difractada no se encuentra en fase, se intercepta y se destruye (figura 2.1).

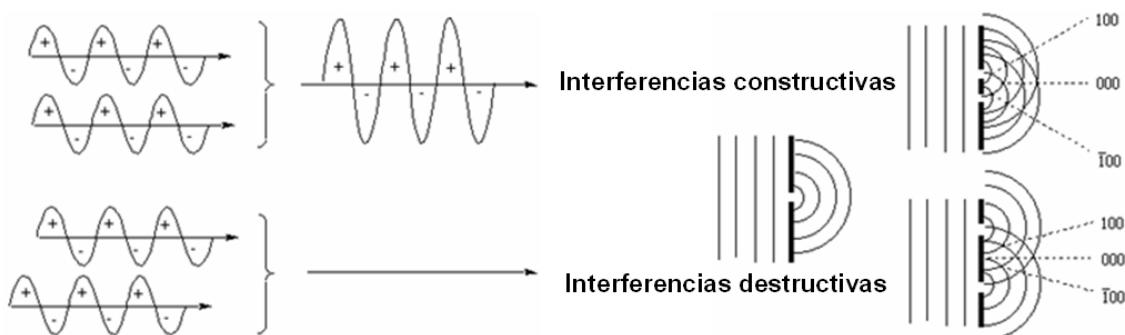


Figura 2.1: Difracción de ondas constructivas y destructivas.

Cuando la materia está ordenada de manera periódica en el espacio, las interferencias elásticas tanto destructivas como constructivas permiten obtener un número discreto de direcciones conservadas. Las ondas difractadas se recogen con una película o sensor que permiten representar un difractograma, el cual es característico de cada material y

está relacionado con su estructura cristalina. Estas propiedades se usan en la difracción de rayos X ya que permiten elucidar la estructura de muchos compuestos cristalinos. Existen multitud de técnicas de caracterización basadas en la difracción de Rayos-X. Entre las cuales se encuentran la difracción de rayos-X por barrido $\theta/2\theta$, el barrido en el ángulo ω , el barrido en el ángulo ϕ y la figura de polos.

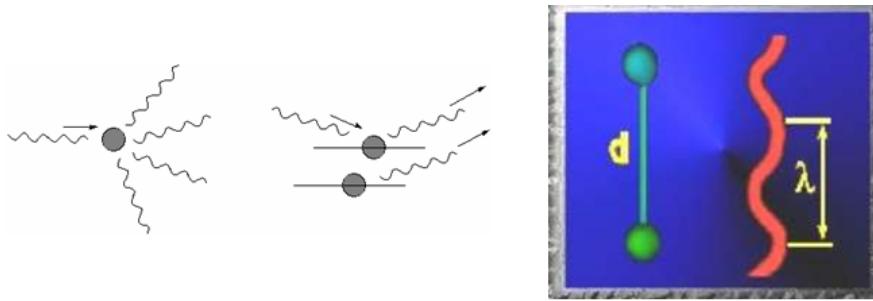


Figura 2.2: Esquema del fenómeno de difracción de rayos X por reflexión donde se representa la longitud de onda de la radiación.

Difracción de rayos X por barrido $\theta/2\theta$ y en el ángulo ω

Técnica de caracterización basada en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una superficie formando un ángulo θ respecto a los planos cristalográficos y difractado en un ángulo 2θ . La condición para que se produzca la difracción es que se cumpla la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Donde d_{hkl} es el espaciado entre planos cristalinos, n el periodo, λ es la longitud de onda de la radiación emitida.

El vector \vec{H} es el vector de difusión perpendicular al plano y está formado por:

$$\vec{H} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (2.2)$$

Donde h , k y l son componentes que derivan de la periodicidad del medio, sólo pueden ser enteros y no tienen dimensiones de longitud. Para una simetría cúbica (o pseudocúbica):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

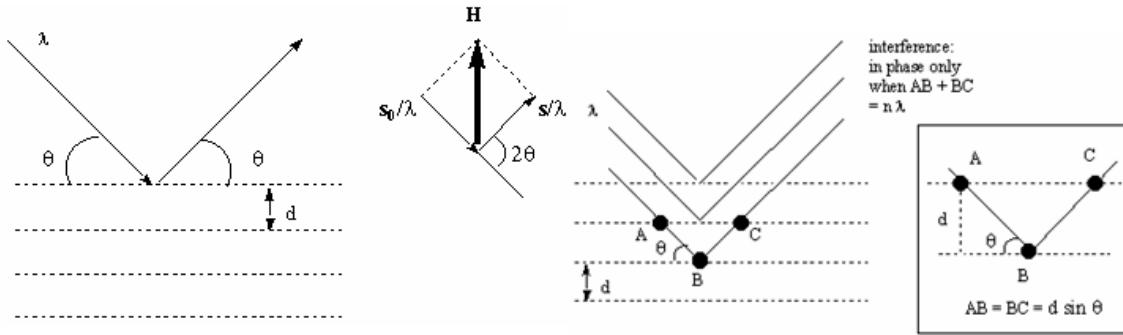


Figura 2.3: Esquema simplificado de la ley de Bragg.

En el análisis de muestras en polvo se utiliza un difractómetro de geometría Bragg-Brentano, en el que el haz incidente y el difractado están sincronizados de manera que $\omega = 2\theta/2$. Se obtiene así un espectro de picos de diferentes intensidades, que pueden ser indexados mediante la ayuda de una base de datos de espectros de difracción en polvo *PDF* (*Powder Diffraction File*). Para las capas con una orientación preferente, la relación de intensidades descrita en las fichas *PDF* no es del todo válida y varía en función del grado de la orientación de la muestra. En este tipo de muestras también se suele hacer un barrido en ω o *Rocking Curve* sobre una de las reflexiones rompiendo la igualdad ($\omega \neq 2\theta/2$) y sirve para describir el grado de desorientación fuera del plano de la superficie de la capa (ver figura 2.4).

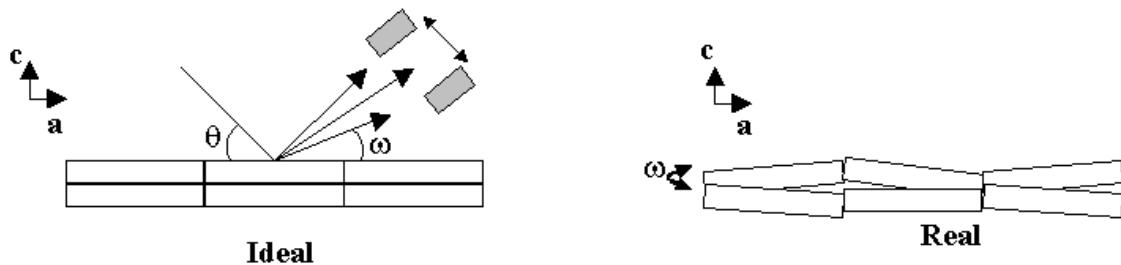


Figura 2.4: Barrido en el ángulo ω de una capa con los planos idealmente colocados y otra en cambio con los planos no alineados.

Para esta caracterización se ha utilizado un difractómetro de geometría Bragg-Brentano Rigaku Rotaflex RU-200BV y una radiación $Cu - K_\alpha$ $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ para análisis rutinarios $\theta/2\theta$ y barridos en el ángulo ω .

Difracción de rayos X para estudio de texturas

El análisis de texturas se realiza estudiando la estructura en el plano de la superficie mediante difracción de rayos X. El barrido en ϕ y la figura de polos son fundamentales para obtener un resultado cualitativo y cuantitativo de la orientación en el plano de una capa (figura 2.5).

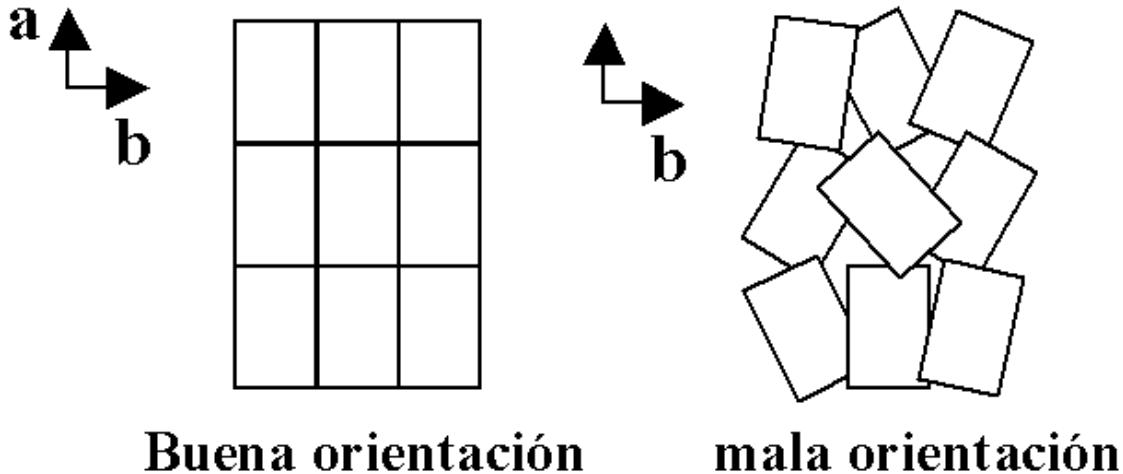


Figura 2.5: Esquema gráfico de una buena orientación en el plano y otra desorientada.

Para ello se utiliza un goniómetro de geometría Bragg-Brentano capaz de girar la muestra en el ángulo ϕ y en el ángulo χ denominado difractómetro de cuatro círculos, ya que también incluye el barrido en $\theta/2\theta$ y en ω según el esquema de la figura 2.6.

Con ello es posible la realización de barridos en ϕ a unas determinadas χ y 2θ , y figuras de polos que consisten en la proyección estereográfica de los barridos en ϕ en $0 < \chi < 90$ a un ángulo 2θ determinado, denominada técnica Shultz [?]. En este trabajo se ha utilizado para este efecto un difractómetro PHILIPS PW 3710 mpd control (figura 2.7) para los barridos en ϕ a unas determinadas χ y 2θ .

2.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las más conocidas técnicas de caracterización y más usadas para la observación de superficies, que acompañada de análisis por rayos-X, resulta muy atractiva desde el punto de vista de agilidad y economía. Además tiene la ventaja

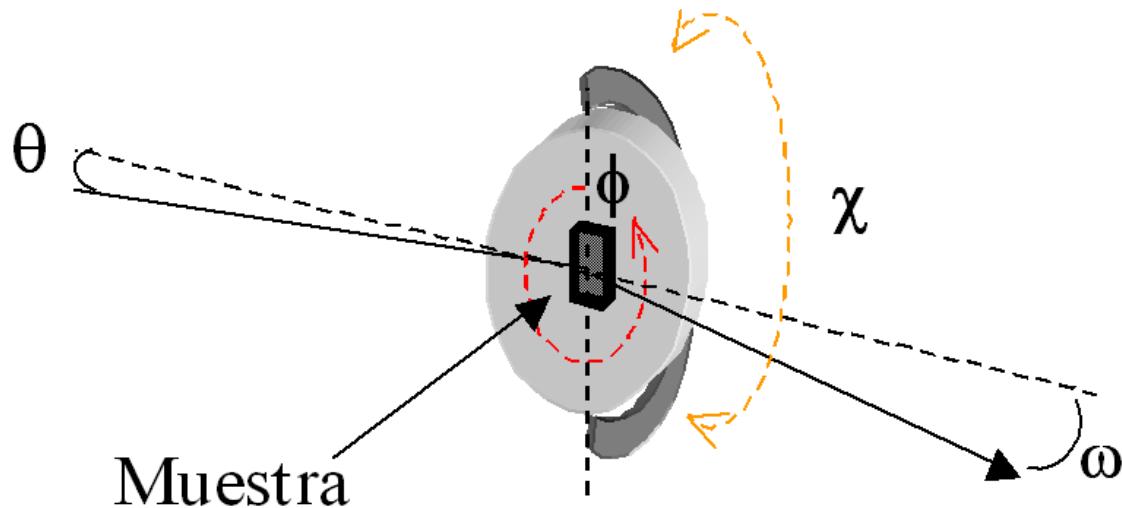


Figura 2.6: Esquema de un goniómetro de 4 círculos.



Figura 2.7: difractómetro de 4 círculos PHILIPS PW 3710 mpd control situado en los Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona.

de que es una técnica no destructiva y sirve como técnica complementaria de otras como difracción de rayos-X y AFM.

2.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En este trabajo se ha utilizado básicamente un microscopio JEOL JSM-6300 (figura 2.8) y un espectrómetro de energía dispersiva (EDX) LINK ISIS-200.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad (figura 2.8).



Figura 2.8: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 situado en los Serveis de Microscopía Electrónica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de oro o grafito, si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

El SEM que se ha utilizado en este trabajo permite los siguientes análisis:

- Imágenes mediante electrones secundarios: Son las imágenes resultantes de la interacción inelástica del haz de electrones con los elec-

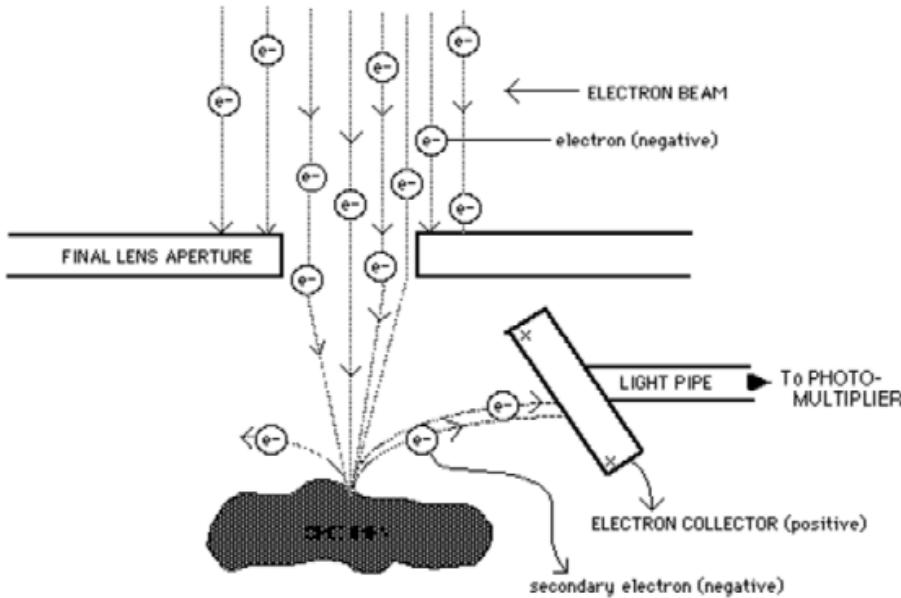


Figura 2.9: Esquema simplificado del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido, donde un haz de electrones es colimado por diferentes lentes magnéticas hasta llegar a la superficie de la capa con una energía de entre 0.5 y 30 keV, generando multitud de electrones secundarios de baja energía. La energía de estos átomos está gobernada por la topografía de la superficie. Así se puede conseguir una imagen de la superficie a partir de la intensidad de los electrones secundarios en función de la posición del emisor de electrones.

trones de la superficie de más baja energía. La resolución es muy baja debido a que el haz de electrones tiene unos nanómetros de diámetro.

- Imágenes mediante electrones retrodispersados. Son el resultado de la colisión elástica del haz de electrones con los electrones de las primeras capas. La intensidad de la emisión resultante es función del peso atómico de los átomos del material.
- Microanálisis por Rayos X (EDAX) Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, estos excitan los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de cada elemento. La fracción de esta radiación que se encuentra dentro de la banda de rayos-X se recoge en un sensor y se representa mediante un ordenador. Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado. Es posible cuantificar estos átomos de una manera aproximada.

En el estudio de la superficie de una capa, se puede observar por SEM

la morfología de los granos y tener una aproximación en algunos materiales de la orientación de los granos, así como de la rugosidad y porosidad. Esta técnica complementa la información dada por difracción de rayos-X. Con EDAX es posible un análisis semicuantitativo de la estequiometría de la capa y de parte del sustrato ya que tiene una penetración de decenas de μ -metros.

2.3. Caracterización por Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La base del funcionamiento del AFM es simple: una punta muy afilada (no mas de una micra de largo, ver figura 2.10) barre la superficie de la muestra a analizar. Hay una interacción de fuerzas entre la punta y los átomos de la superficie de la muestra escaneada del orden de nanonewtons, que hace variar la altura de la punta dependiendo de la topografía. Esta desviación es detectada por un láser que se refleja de manera diferente sobre la punta y transmite esta variación al ordenador (figura 2.11). Este método permite la observación de muestras a escala nanométrica y se puede realizar al aire obviando el efecto del agua procedente de la humedad atmosférica adsorbida en la superficie a analizar. No es destructiva y no requiere una preparación de la muestra complicada. Sin embargo la superficie de ésta ha de estar completamente limpia y libre de partículas e impurezas.

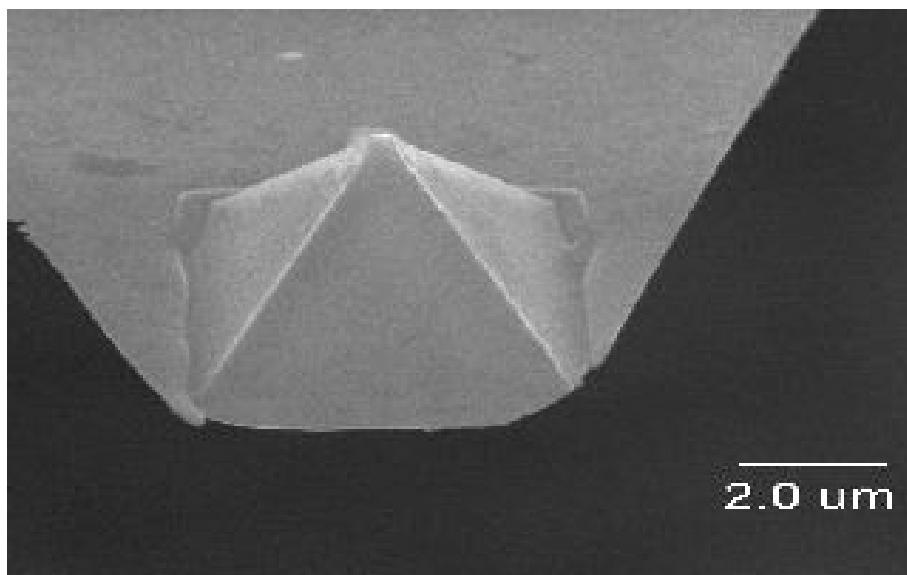


Figura 2.10: Detalle de una punta de AFM de silicio.

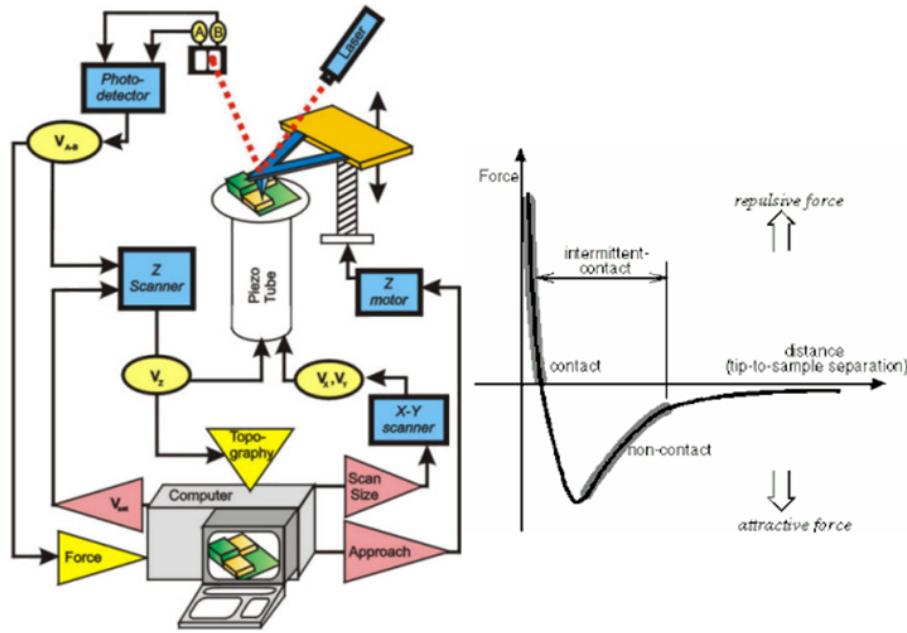


Figura 2.11: Esquema del funcionamiento de una Microscopio de Fuerzas Atómicas.

El AFM puede trabajar de diversas formas:

- *A fuerza constante*: Manteniendo la fuerza constante las rugosidades más altas permiten variar la amplitud de la punta.
- *A amplitud constante*: Este proceso sólo se puede utilizar con muestras muy poco rugosas.

El AFM puede trabajar en 3 regímenes:

- *Modo contacto (CM)*: La punta toca la muestra donde actúa una fuerza repulsiva de entre $10^{-6} N < F < 10^{-9} N$.
- *Modo no contacto (NCM)*: Este modo se realiza con la punta y la muestra a una distancia de entre 10 y 100 nm. La fuerza F es atractiva ($10^{-9} N < F < 10^{-12} N$) y $\partial F / \partial z > 0$. Lejos de la muestra, la frecuencia de la punta es superior a la de resonancia ω_0 . Cuando la punta se acerca demasiado a la muestra, la frecuencia de resonancia disminuye según $\omega_r = \sqrt{[\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}]}$. Esto induce un decrecimiento en la amplitud de la vibración que es usada para controlar la distancia entre la muestra y la punta.
- *Modo intermitente o tapping mode*: Este modo se basa en los mismos principios que el modo de no contacto pero en este caso se utiliza

una frecuencia por debajo de la de resonancia. La amplitud de la vibración aumenta cuando la punta está cerca de la muestra o cuando toca la muestra. Esto induce una disminución en la amplitud de vibración que se usa para controlar la distancia entre la punta y la muestra (figura 2.12).

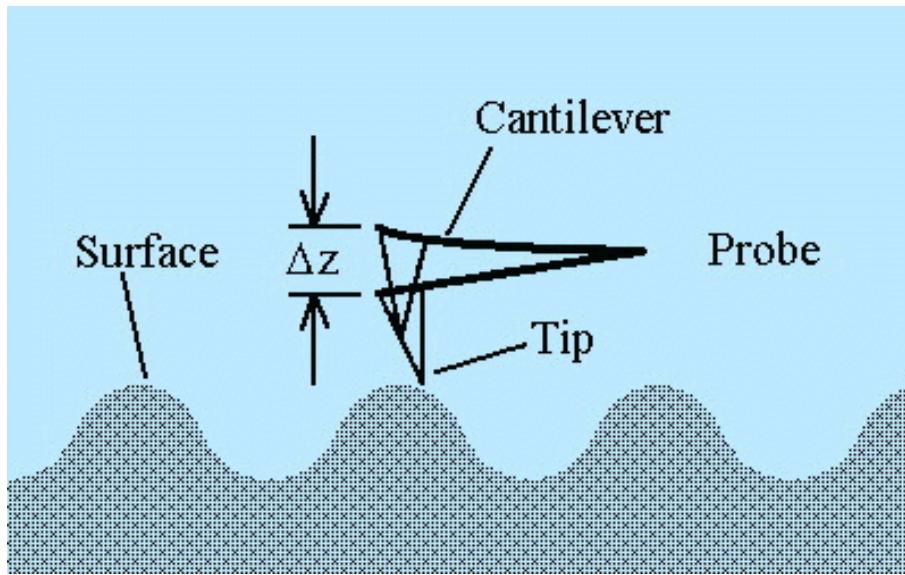


Figura 2.12: Esquema del funcionamiento de una punta de AFM en modo intermitente.

A lo largo de los años se han desarrollado multitud de variaciones del AFM como son el MFM (Magnetic Force Microscopy) mediante la cual se puede ver la variación del campo magnético en la muestra. Otras técnicas son el LFM (Lateral Force Microscopy), EFM (Electrostatic Force Microscopy), SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy), y muchas más.

El análisis topográfico de la muestra permite saber con precisa exactitud la rugosidad de la muestra y obtener una información muy valiosa respecto a la porosidad.

Para este trabajo se ha utilizado un Microscopio Nanoscope II y un Microscopio Molecular Imagine PicoSPM. El análisis que se realiza de manera rutinaria son barridos de $20 \times 20 \mu\text{m}$ y $2 \times 2 \mu\text{m}$, ambos en modo tapping. El primero sirve para obtener una información acerca de la homogeneidad de la muestra, así como de su rugosidad y el segundo es una ampliación del grano y de los poros, y permite conocer el tipo de crecimiento así como su morfología y tamaño.

La rugosidad estudiada en este trabajo es la rugosidad rms (*root mean*

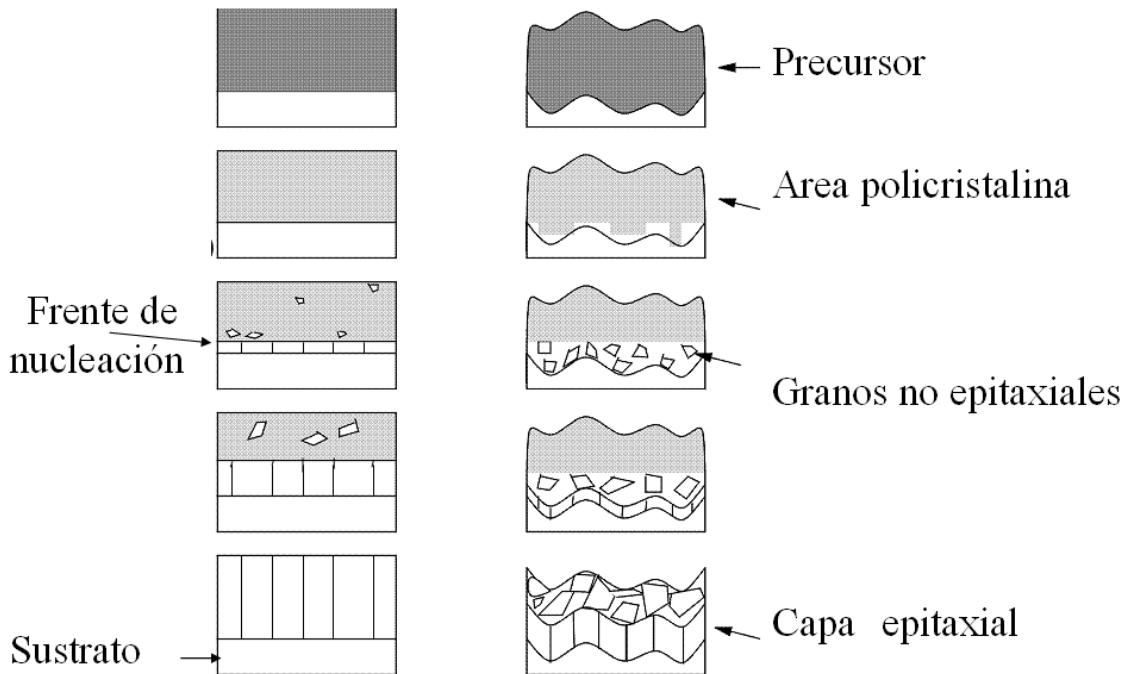


Figura 2.13: Esquema aproximado del modelo de crecimiento sobre una superficie plana (izquierda) y una superficie rugoso (derecha).

square) y se define como:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (2.4)$$

Donde $\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2$ es la media cuadrática de las alturas medidas. El estudio de la rugosidad se enfoca sobretodo hacia la superficie de las capas tampón, las cuales han de ser lo más planas posibles para garantizar un crecimiento lo más epitaxial posible, tal y como ilustra la figura 2.13.

2.4. Estudio cinético mediante Electrodo Selectivo de Fluoruros

El hecho de poder detectar el HF que abandona el horno como producto de la reacción de descomposición de BaF₂ (ver sección 3.1.4), permite obtener un control *in situ* de la cinética de la reacción como se verá en el capítulo 4. Hay pocos métodos que sean selectivos únicamente al fluoruro. Uno de los más sencillos, baratos y con un límite de detección muy

abajo (hasta 0.02 ppm) es el utilizado en este trabajo. Para la detección del HF en fase gaseosa se ha utilizado la técnica del electrodo selectivo de fluoruros mediante la inmersión de la salida del horno en una solución tampón de pH 5.5 y fuerza iónica constante. El HF es burbujeado en esta solución y queda atrapado en ella. El electrodo selectivo de fluoruro es del tipo de membrana sólida o cristalina en la que un monocrystal de LaF_3 se encuentra dopado con Eu^{2+} que lo convierte en un conductor iónico sensible al F^- . Éste difunde por las vacantes generadas debido al dopaje y puede ser detectado en la solución en concentraciones entre 100 y 10^{-6} M en un rango de pH no superior a 6, debido a que el OH^- interfiere ligeramente. La diferencia de potencial generada debido a la migración de F^- depende de su concentración en la superficie del cristal cumpliendo la ecuación de Nernst 2.5.

$$E = E_0 - \frac{17.3}{T} \log[F^-] \quad (2.5)$$

Donde E es el potencial, E_0 es el potencial standard de reacción, T la temperatura y $[F^-]$ la concentración de anión fluoruro en la solución.

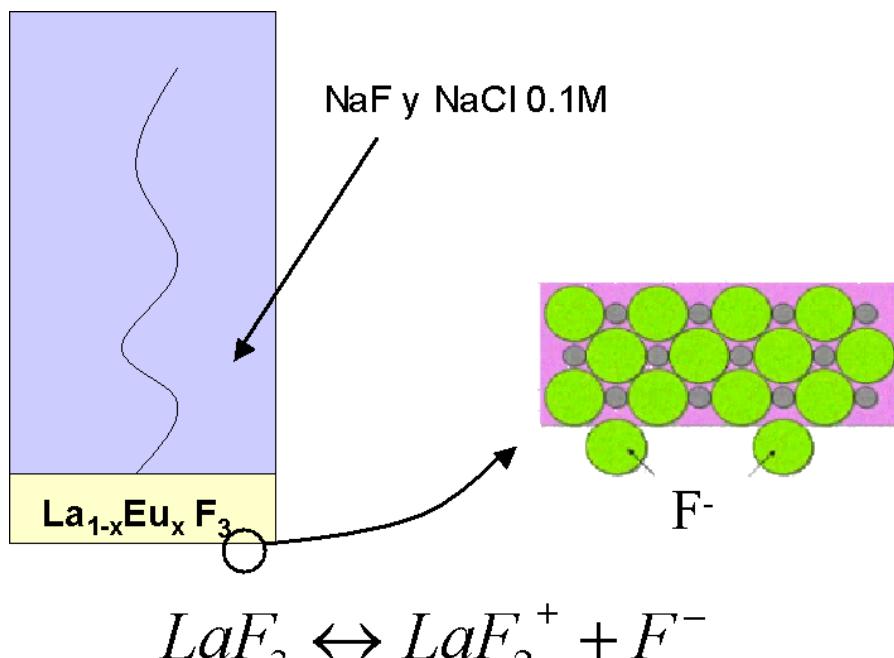


Figura 2.14: Detalle del proceso llevado a cabo en la superficie del monocrystal de LaF_3 de un electrodo selectivo de fluoruros.

El electrodo selectivo de fluoruros es necesario acoplarlo a un electrodo de referencia de Ag/AgCl y a una sonda de temperatura ya que la temperatura no es constante a lo largo del proceso.

Con ello se obtiene una medida de la conductividad que generan los aniones fluoruro de la solución cada cierto tiempo. Se utiliza la ecuación de Nernst para aislar la concentración de fluoruro corrigiendo ésta debido a la caída lineal de la conductividad de la solución con el tiempo. Este fenómeno fue comprobado utilizando blancos experimentales.

En este trabajo se han registrados concentraciones de $[F^-]$ entre 10^{-5} y $10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$. Sin embargo, la relación de la conductividad con la concentración no es lineal por debajo de $[F^-] \sim 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$. Con lo cual para simplificar el registro de los datos experimentales se fuerza a la medida a entrar dentro de la linealidad añadiendo una pequeña cantidad de NaF.

Para este estudio se ha utilizado un electrodo selectivo Mettler-Toledo acoplado a un pH-metro Crison GLP-22 con posibilidad de medida en continuo.

La solución donde se ha burbujeado el HF resultante de la descomposición del BaF₂ es mezcla de agua desionizada y un 20% de solución TISAB III la cual se realizó a partir de la siguiente receta:

1. Se mezclan 125 ml de agua desionizada y 14.25 ml de ácido acético glacial
2. Se pesa 1 g de CDTA (ácido cis-1,2-diaminociclohexiltetraacético) y 14.5 g de NaCl, y se disuelven en la solución de agua y ácido acético.
3. Para la total disolución es necesario un ligero calor, agitación vigorosa y unas gotas de una solución de NaOH 6 M debido a que en su forma parcialmente básica es más sencillo de disolver.
4. Una vez disuelto se añade poco a poco solución NaOH 6 M hasta llegar a un pH de entre 5.0 y 5.5, el cual se controla mediante un pH-metro.
5. Seguidamente se enrasa con un matraz aforado hasta los 250 ml.

2.4.1. Medida

Para la medida es necesario una configuración como en la figura 2.15, en la cual un tubo de diámetro de unos 2 mm burbujea en el fondo de la solución. La razón de este pequeño diámetro es debido a que siendo la burbuja menor aumenta la superficie de contacto con la solución y el rendimiento en la disolución del HF es mayor. Se probaron en otro momento otros dispositivos parecidos a las placas de vidrio fritado pero en polipropileno debido a la reactividad del HF con el vidrio, descartándose por motivos de espacio (en nuestro caso el gas resultante se recoge en 20 ml de solución).

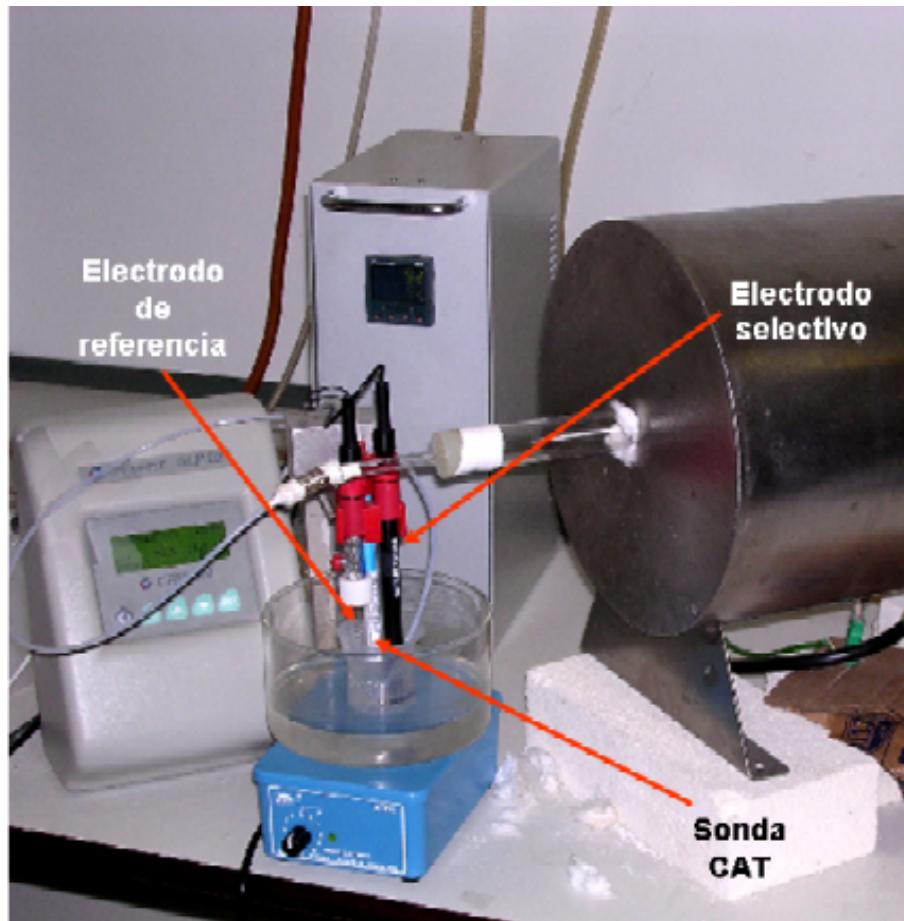


Figura 2.15: Imagen del montaje experimental para la medida de HF mediante un electrodo selectivo de fluoruros. En la imagen puede verse como un tubo de teflon acaba burbujeando en un pequeño recipiente con 20 ml de solución tampón TISAB III donde están colocados el electrodo selectivo, el electrodo de referencia y la sonda CAT para la medida de la temperatura del baño.

La medida se obtiene utilizando el modo continuo del pH-metro al cual está acoplado el electrodo selectivo siguiendo el siguiente esquema de navegación.

1. Asegurarse que el programa 1 (medida continua) se encuentra activado (Modo de trabajo → Programa activado)
2. Asegurarse que la configuración es correcta. Para ello pulsar en el ícono de configuración (figura 2.16) y verificar que todo se encuentra como en la figura 2.17. El texto excel permite cargar directamente los datos sobre una hoja de cálculo tipo Excel u Origin.
3. Una vez asegurado el tubo en la solución y la agitación colocada al

50 % se inicia la medida pulsando el icono de medida (figura 2.18).

4. Para cancelar la medida, se pulsa el icono que se encuentra debajo del icono de medida simbolizado con una X.

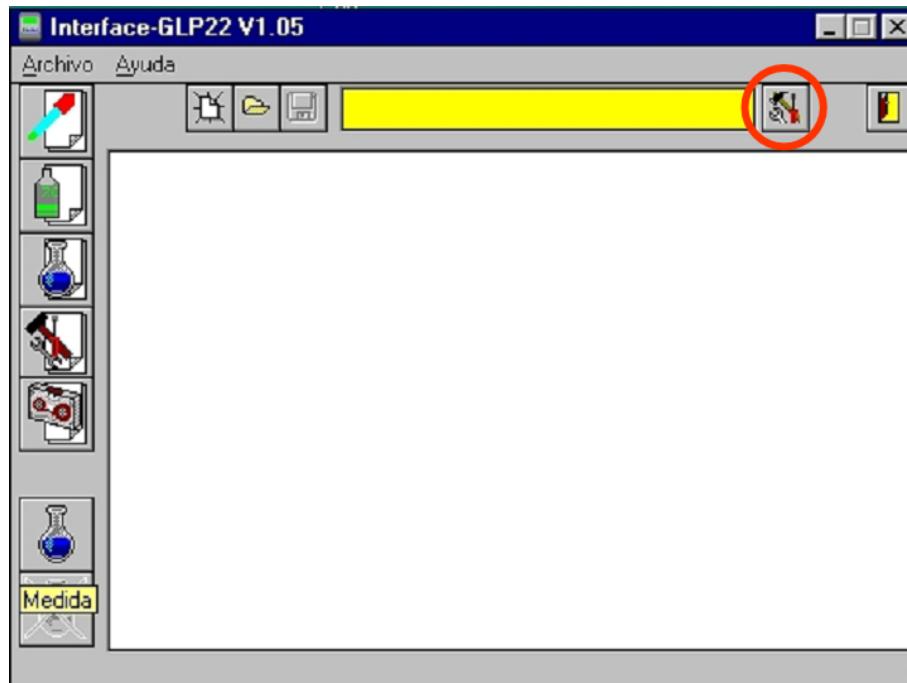


Figura 2.16: Configuración para la medida mediante electrodo selectivo de fluoruros.



Figura 2.17: Configuración para la medida mediante electrodo selectivo de fluoruros.

2.4.2. Tratamiento matemático de la medida

Durante la medida de la conductividad en modo continuo y en consecuencia la concentración de $[F^-]$, se observa una caída constante con

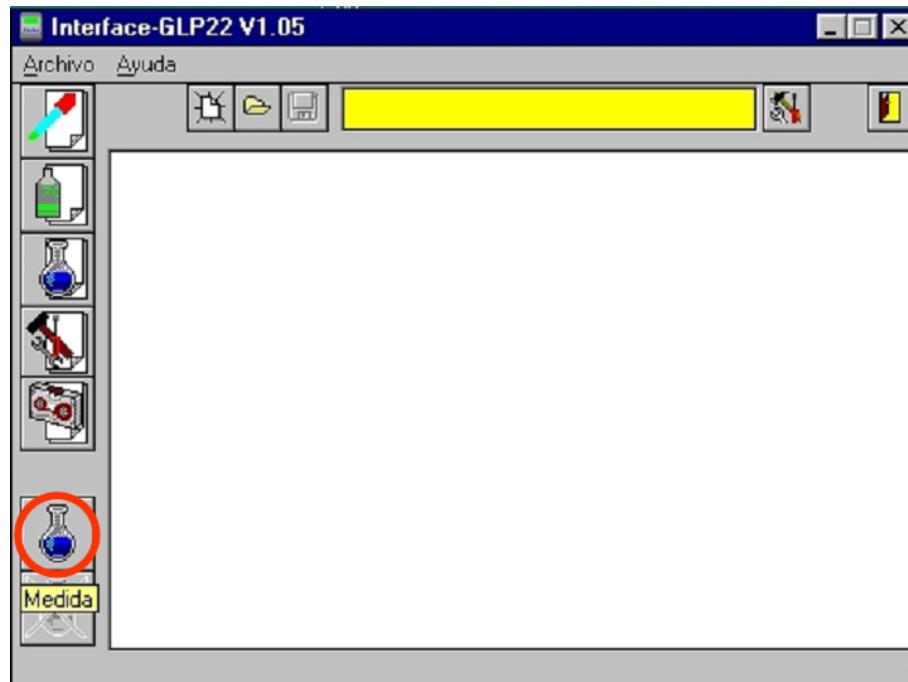


Figura 2.18: Botón para la medida mediante electrodo selectivo de fluoruros.

el tiempo. Esto supuso ciertas modificaciones matemáticas aparte de las rutinarias para el cálculo de la concentración de $[F^-]$. Ésta consiste en la introducción de una condición según la cual a un tiempo suficientemente grande, en el inicio y en el final de la medida $\Delta[F^-] = 0$. Con lo cual, bajo un estudio de la pendiente de las rectas obtenidas, ésta se puede restar a la señal directamente obtenida del potenciómetro y rectificar el resultado (figura 2.19).

La transformación posterior se realiza mediante la ecuación de Nernst (ver ecuación 2.5) conociendo las constantes de calibración obtenidas anteriormente.

Se obtiene así un seguimiento *in situ* de la reacción de descomposición de BaF_2 con una sensibilidad extraordinaria, capaz de detectar cualquier mínimo cambio en la reacción en pocos segundos.

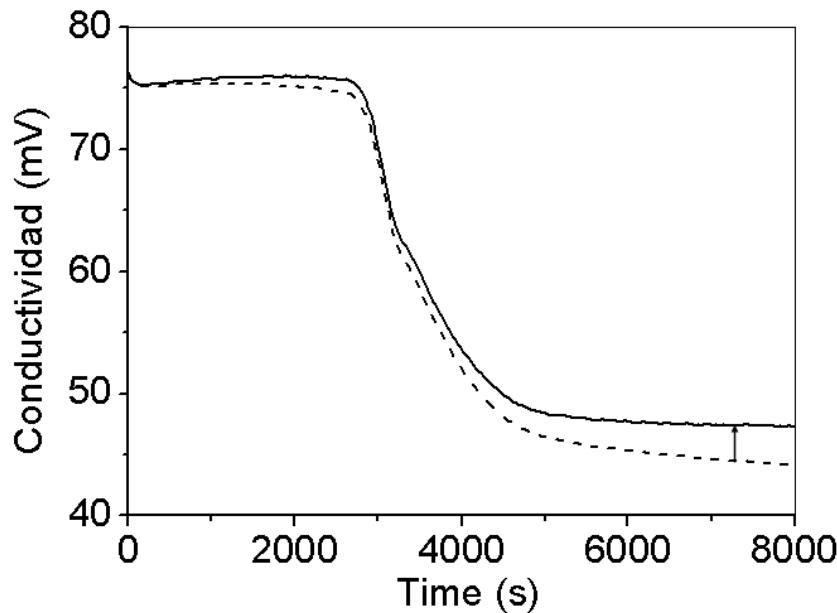


Figura 2.19: ejemplo de rectificación de una medida de conductividad obtenida directamente del electrodo selectivo.

2.5. Descripción del modelo cinético para la descomposición del BaF₂

2.5.1. Modelo cinético basado en la ley de Nernst

En general en óxidos porosos, la parte exterior reacciona completamente primero. Sin embargo, en nuestro caso, a pesar de ser un sólido poroso, la reacción se realiza en una zona localizada. Existe una interfase bien definida obteniéndose entonces, un cambio paulatino en la transformación del sólido a lo largo de la capa [?, ?]. El hecho de tener una interfase sustrato-precursor genera que la transformación empiece en la parte inferior de la capa, debido a que el YBa₂Cu₃O_{7-δ} tiene allí su menor potencial termodinámico [?]. Consecuentemente, el crecimiento recorre uniformemente una trayectoria interfase sustrato-precursor hasta la superficie de la capa.

El análisis se realiza generalmente para un sistema isotérmico. Asimismo, se desprecian los cambios estructurales derivados, si bien es cierto que pueden ser considerados tal y como lo hicieron Szekely *et al.* [?]. En este estudio se ha realizado un acercamiento con una baja profundidad en términos geométricos y obteniéndose soluciones aproxi-

madas.

Si se supone, como es el caso, que el sólido poroso está compuesto por un agregado de pequeños granos, se supondrá que éstos son planchas planas que se suceden a lo largo del grueso de la capa.

En general las reacciones heterogéneas basan su cinética en que la reacción química ocurre en una interfase. Se pueden formular de la siguiente forma:

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{\partial N}{\partial t} = \underbrace{a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}}_{k} \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (2.6)$$

Donde S es la superficie, N es el número de moles, t es el tiempo, a es el factor pre-exponencial de Arrhenius, E_a la energía de activación, R la constante ideal de los gases y entre corchetes se encuentran las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción A y B elevados a sus respectivos órdenes α y β . Apréciese la dependencia de k, la constante de la velocidad de la reacción, con la temperatura. Sin embargo, no es trivial el desarrollo de una reacción heterogénea, y especialmente en este caso donde el número de variables es muy grande. Podemos distinguir básicamente 8 etapas dentro de nuestro mecanismo de la reacción:

1. Difusión del vapor de agua empujado por el gas vector entre los poros de la película del precursor hacia la interfase de reacción.
2. Adsorción del agua en la interfase.
3. Reacción química entre el agua y el BaF₂.
4. Desorción del HF de la interfase.
5. Difusión del HF a lo largo de los poros del precursor para salir del sistema.
6. Formación de la Capa Límite (*Boundary Layer o Nernst Layer*).
7. Difusión del HF a través de la capa límite hacia el gas vector.
8. Desorción del HF de la superficie de la capa límite.

Encontrándose las tres últimas solo en un control difusivo. Empero, de todas ellas hay una que dependiendo del tramo de la reacción, su velocidad es lo suficientemente baja como para considerar los tiempos de reacción del resto despreciables. A esta etapa lenta, se le denomina etapa limitante y es la que controla la velocidad total. No obstante, a altas temperaturas como las que trabajamos son despreciables las velocidades de adsorción y desorción debido a su rapidez [?, ?].

La velocidad en los tramos controlados por difusión se puede expresar mediante la ley de Fick:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial N}{\partial t} = -D \frac{\partial [a]}{\partial x} \quad (2.7)$$

Donde ∂N es el número de moles de la especie difundida en un tiempo t , S es la superficie considerada y $\frac{\partial [a]}{\partial x}$ representa el gradiente de concentración del reactivo A desde el seno de la capa hasta la superficie de ésta. D es el coeficiente de difusión intrínseco de la substancia el cual depende de su naturaleza, de su gradiente de concentraciones y de la temperatura.

Este trabajo se ha centrado básicamente en las etapas de difusión y en la reacción química, siguiendo las pautas aportadas por la bibliografía en reacciones del mismo tipo.

En general, cuando la etapa difusiva controla la velocidad se obtiene que:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{D}{x} ([A] - [A_i]) = \frac{D}{x} [A] = k_d [A] \quad (2.8)$$

Es posible observar que la velocidad de la reacción depende inversamente de la distancia a recorrer. En cambio, cuando el control del proceso corresponde mayormente a la reacción química, la ecuación que describe el proceso se puede expresar como:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial [A]}{\partial t} = k_q [A_i]^\alpha \quad (2.9)$$

Si los dos procesos de difusión y químico compiten tenemos un control mixto donde:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial [A]}{\partial t} = \underbrace{k_d ([A] - [A_i])}_{\text{Control difusivo}} + \underbrace{k_q [A_i]^\alpha}_{\text{Control químico}} \quad (2.10)$$

No obstante, la deducción de las ecuaciones debe contemplar un amplio abanico de variables como:

1. Control global del proceso difusivo o químico en la superficie del sólido.
2. Presencia de productos gaseosos como el HF en este caso.
3. Variación del relieve de la capa durante la reacción y por lo tanto variación de la superficie.
4. Grosor, densidad y morfología de la capa precursora.
5. Velocidad relativa del gas.

Si se estudia el caso del control por reacción química en la superficie de la capa se tiene que:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial n}{\partial t} = k C_i^j \quad (2.11)$$

Donde C_i^j son las concentraciones de las diferentes especies que intervienen en la reacción elevadas a sus respectivos órdenes.

Tanto para un control químico como difusivo, si se considera que tanto la superficie reaccionada como las concentraciones de los reactivos son constantes se tiene que :

$$V_{ap} = k_{ap} e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \quad (2.12)$$

Donde V_{ap} es la velocidad aparente del proceso, k_{ap} es una constante aparente que engloba el factor pre-exponencial de Arrhenius, las concentraciones y la superficie, E_{ap} la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura del proceso. Utilizando el logaritmo neperiano se tiene que:

$$\ln V_{ap} = \ln k_{ap} - \frac{E_{ap}}{RT} \quad (2.13)$$

Si se representa $\ln V_{ap}$ frente a $\frac{1}{T}$. Se puede obtener con la pendiente una energía de activación aparente de la reacción. Esta energía aparente no diferencia todos los fenómenos involucrados y de estudio bastante más complejo. Sin embargo, se obtiene un resultado experimental que permite aproximarse al mecanismo de la reacción.