

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Θερμοδυναμική Ανάλυση του Σχηματισμού του TiC
με τη μέθοδο
της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών με Laser (LCVD)

ΦΟΙΤΗΤΗΣ: Κουγιανός Παναγιώτης

Επιβλέπων Καθηγητής : Γρ. Χαϊδεμενόπουλος
(Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας)

αρ. εισ 118 /π.Α.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000044277



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 1342/1

Ημερ. Εισ.: 29-10-1998

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ

1998

ΚΟΥ

1. Περίληψη

Εναπόθεση TiC (καρβιδίου του τιτανίου) πάνω σε εργαλειοχάλυβα έχει επιτευχθεί από διάφορους ερευνητές. Το TiC, κάνοντας χρήση του laser (συνήθως, πυρολυτικού τύπου), επικάθεται πάνω στον εργαλειοχάλυβα παρέχοντάς του προστασία μέσω ενός επιφανειακού στρώματος.

Η νέα αυτή τεχνολογία, βασισμένη στις αρχές του laser, προσπαθεί να επιτύχει επικαλύψεις πάνω σε συμβατικά υλικά, εφοδιάζοντάς τα με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες.

Στην εργασία μας μελετήσαμε τη θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος, καθώς, επίσης, και την επιρροή της θερμοκρασίας και της πίεσης στο σχηματισμό του καρβιδίου του τιτανίου. Προχωρήσαμε, επίσης, σε πειραματική διάταξη που προσομοιώνει το χτύπημα της δέσμης του Laser πάνω σε εργαλειοχάλυβα D2. Εξετάσαμε την επιφάνεια που σχηματίσθηκε και καταλήξαμε σε συμπεράσματα.

Από τη συνολική μελέτη προκύπτει η δυσκολία σχηματισμού TiC πάνω στον εργαλειοχάλυβα, ενώ κρίνεται απαραίτητη η σύνδεση της παρούσας διπλωματικής με άλλες δύο εργασίες συναδέλφων για τη σωστή και συνολική μελέτη του προβλήματος.

Τα αποτελέσματα ενθαρρύνουν τη χρήση αυτής της τεχνολογίας και αποτελούν χρήσιμη αναφορά για μελλοντική έρευνα και ανάλυση, η εφαρμογή της, όμως, θα απαιτήσει αρκετές μετρήσεις και έρευνες εκ μέρους της επιστημονικής κοινότητας.

2. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Περίληψη	σελ. 1
2.	Περιεχόμενα	σελ. 2
3.	Σκοπός Της Διπλωματικής	σελ. 4
4.	Ευχαριστίες	σελ. 4
5.	Εισαγωγή	σελ. 5
6.	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	σελ. 6
6.1.	Laser	σελ. 6
6.2.	LCVD	σελ. 10
6.2.1.	Διαφορές CVD και LCVD	σελ. 10
6.2.2.	Αρχές του LCVD	σελ. 11
6.2.3.	Σχεδιασμός μιας LCVD Διαδικασίας	σελ. 12
6.2.4.	Πρόσφυση	σελ. 14
6.2.5.	Ρυθμιστικά Βήματα Διεργασίας	σελ. 16
6.2.6.	Μηχανισμός Εναπόθεσης	σελ. 20
6.3.	Θεμελιώδεις Μηχανισμοί Ενεργοποίησης	σελ. 22
6.3.1.	Πυρολυτική Διεργασία	σελ. 22
6.4.	Χημικές Αντιδράσεις Οδηγούμενες Από Το Laser	σελ. 23
6.4.1.	Υποστρώματα Προσρόφησης	σελ. 24
6.4.2.	Φαινόμενα Ενεργοποίησης της Στερεής Επιφάνειας	σελ. 26
6.5.	D2	σελ. 27
6.6.	TiC	σελ. 29
7.	Πειραματική Διαδικασία	σελ. 31
7.1.	Thermocalc	σελ. 31
7.1.1.	Έλεγχος Δυνατότητας Ενεργοποίησης Μιας Αντίδρασης Με Τη χρήση Του Thermocalc	σελ. 32
7.1.2.	Υπολογισμοί Θερμοδυναμικής Ισορροπίας	σελ. 35
7.2.	Θερμική Κατεργασία του D2	σελ. 36
8.	Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	σελ. 41
8.1.	Επεξήγηση των Διαγραμμάτων από το Thermocalc	σελ. 41
8.2.	Αποτελέσματα Υπολογισμών Θερμοδυναμικής Ισορροπίας	

από το Therpmocalc	σελ. 43
8.3. Επίδραση Υποστρώματος D2	σελ. 44
9. Συμπεράσματα	σελ. 47
10. Βιβλιογραφική Αναφορά	σελ. 48
11. Παράρτημα	σελ. 49

3. Σκοπός Της Διπλωματικής Εργασίας

Η διπλωματική εργασία ανατέθηκε στο φοιτητή Κουγιανό Παναγιώτη, στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος που πραγματοποιείται στο Π.Θ., με πρωταρχικό σκοπό τη μελέτη εναπόθεσης TiC πάνω σε χάλυβα D2, κάνοντας χρήση τεχνολογίας Laser CO₂.

Σκοπός της εργασίας είναι η θερμοδυναμική μελέτη του σχηματισμού επιφάνειας TiC πάνω σε εργαλειοχάλυβα D2 με τη βοήθεια Laser και η απάντηση στο ερώτημα αν μπορούμε να κάνουμε χρήση αυτής της τεχνολογίας και κάτω από ποιές προϋποθέσεις.

Προχωρώντας και εμβαθύνοντας στη διπλωματική έγινε αντιληπτό το πρόβλημα της έλλειψης βιβλιογραφικών δεδομένων, τόσο σε ελληνικό όσο και σε διεθνές επίπεδο. Η χρήση του LCVD είναι μια καινούργια μέθοδος με αποτέλεσμα να υπάρχει αρκετά περιορισμένη γνώση. Με την εργασία αυτή δεν επιδιώκουμε να προσφέρουμε αυτή τη χαμένη γνώση, αντίθετα αποτελεί για μας μια ευκαιρία μέσα από τις λίγες έως τώρα μελέτες να μάθουμε, να συγκεντρώσουμε δεδομένα και αποτελέσματα και, τελικά, να παρουσιάσουμε μια εργασία η οποία θα αποτελέσει και αυτή, όπως και οι άλλες, ένα εισαγωγικό σημείο αναφοράς για κάποιους οι οποίοι επιθυμούν να συνεχίσουν σε ανώτερο επίπεδο.

4. Ευχαριστίες

Ο τελειόφοιτος φοιτητής Κουγιανός Παναγιώτης αισθάνεται την ανάγκη να ευχαριστήσει :

α. Τον κ. **Χαϊδεμενόπουλο Γρηγόρη**, επιβλέποντα καθηγητή του έργου, για την αμέριστη συμπαράστασή του στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας, καθώς επίσης και για την υπομονή που επέδειξε σε όλο αυτό το διάστημα της δουλειάς

β. Την **Κατερίνα** για την ψυχολογική της υποστήριξη τα έξι τελευταία χρόνια

γ. Τον **Αποστόλη**, την **Ελένη**, και το **Σωκράτη**, για τη γλυκιά ανάμνηση των φοιτητικών χρόνων αλλά και για την σημαντική τους βοήθεια

δ. Τους **Γονείς** μου για τη συμπαράστασή τους σ' αυτό το δύσκολο δρόμο, αλλά, και για την ευκαιρία ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο Βόλο

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Εργαστήριο των Υλικών για την ευγενική παραχώρηση των μηχανημάτων (υπολογιστές, μικροσκόπια, μικροσκληρόμετρα, μηχανές λειάνσεως, μεγεθυντήρες κ.λ.π.), χωρίς την βοήθεια των οποίων η διπλωματική αυτή δε θα είχε ολοκληρωθεί.

5. Εισαγωγή

Η επικάλυψη κάποιου υποστρώματος με ένα άλλο μέταλλο ή κεραμικό με σκοπό την προστασία του δεν αποτελεί κάτι το καινούριο. Ήδη από παλιά με τη μέθοδο CVD (της χημικής εναπόθεσης των ατμών) έχει γίνει εφικτή αυτή η διαδικασία. Αυτό που αλλάζει στις μέρες μας είναι η μέθοδος με την οποία επιτυγχάνεται η επικάλυψη κάποιου υποστρώματος μετάλλου.

Σήμερα κάνοντας χρήση της ενέργειας που ακτινοβολείται από το laser μπορούμε και επιτυγχάνουμε καλύτερου τύπου επικαλύψεις, με λιγότερες "ακαθαρσίες" στο εσωτερικό του υποστρώματος, καλύτερη πρόσφυση της εναπόθεσης και μερική θερμική καταπόνηση του υπό επικάλυψη δοκιμίου μας, καθώς έχουμε τοπική θέρμανση της επιφάνειάς μας.

Στην εργασία μας εξετάζουμε τους παράγοντες που επιδρούν στη σωστή διεργασία της εναπόθεσης, η οποία εντάσσεται στις χημικές διεργασίες. Εκτελούνται επίσης υπολογισμοί, με τη βοήθεια υπολογιστή, οι οποίοι αφορούν θερμοδυναμικά δεδομένα του σχηματισμού του TiC από διάφορα αντιδρώντα στοιχεία. Τα δεδομένα αυτά συσχετίζονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για να ελεγχθούν ως προς την ακρίβειά τους αλλά και για να προκύψουν νέα. Πραγματοποιείται, τέλος, θερμική κατεργασία 28 δοκιμίων εργαλειοχάλυβα D2 σε διάφορες θερμοκρασίες, με σκοπό να ελεγχθεί η αλλαγή στη δομή του εργαλειοχάλυβα και να γίνουν ανάλογες παρατηρήσεις.

6. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Στο παρόν κεφάλαιο παραθέεται η βιβλιογραφία που αναφέρεται στο πρόβλημα που εξετάζουμε. Αξίζει να πούμε ότι ελάχιστα βιβλία ασχολούνται με το θέμα λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρητική πλευρά του ζητήματος. Τα περισσότερα άρθρα, διότι για τέτοια βιβλιογραφία συζητάμε, ασχολούνται, κυρίως, με το θέμα του σχηματισμού του TiC μέσα από πραγματικές πειραματικές διαδικασίες.

Στην αρχή, λοιπόν, αυτής της ανασκόπησης ασχολούμαστε με το laser και τους λόγους που οδήγησαν τους ερευνητές να το χρησιμοποιήσουν. Στη συνέχεια, κάνουμε αναφορά στη διαδικασία της χημικής εναπόθεσης των ατμών με τη χρήση laser, αφού, όμως, πρώτα τη συγκρίνουμε με την ήδη χρησιμοποιούμενη συμβατική μέθοδο εναπόθεσης. Ακολουθεί το κύριο μέρος της βιβλιογραφικής μας αναφοράς το οποίο ασχολείται με τους μηχανισμούς ενεργοποίησης της διαδικασίας και τη θερμοδυναμική που διέπει τις πραγματοποιούμενες αντιδράσεις. Η αναφορά ολοκληρώνεται με την περιγραφή των ιδιοτήτων των χρησιμοποιούμενων υλικών (υπόστρωμα και εναπόθεση)

6.1. Laser

Lasers¹

Το φως που εκπέμπεται από φθορίζουσες λάμπες ή άλλες πηγές φωτός προκύπτει με ενεργειακές μεταθέσεις από ψηλότερες προς χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες. Τα άτομα του ίδιου στοιχείου δίνουν όμοιες ενεργειακές μεταθέσεις και, συνεπώς, παράγουν φωτόνια με το ίδιο πάντα μήκος κύματος. Αυτό, όμως, δε γίνεται ταυτόχρονα, αλλά σε τυχαίους χρόνους για κάθε άτομο, με αποτέλεσμα την εκπομπή ασύμφωνης ακτινοβολίας. Με βάση την εργασία των Weber (1952) και Towns (1955), αποδείχτηκε ότι υπάρχουν αέρια αλλά και στερεά υλικά τα οποία έχουν την ικανότητα να δίνουν σύμφωνη ακτινοβολία. Τα υλικά αυτά ονομάζονται Laser από τα αρχικά των λέξεων **L**ight **A**mplification (by) **S**timulated **E**mission of **R**adiation.

Το επίκεντρο του ενδιαφέροντος των περισσότερων ερευνητών προέρχεται από το βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης του έντονου φωτός από το laser και των υλικών που εκτίθενται σε χημικό ή όχι περιβάλλον. Μηχανικοί και κατασκευαστές βλέπουν στο laser ένα νέο εργαλείο το οποίο όχι μόνο θα κάνει τη βιομηχανική κατασκευή φτηνότερη, καθαρότερη και σωστότερη, αλλά θα εισάγει νέες τεχνολογίες και κατασκευαστικές μεθόδους οι οποίες αυτή τη στιγμή δεν είναι, απλώς, διαθέσιμες με τις υπάρχουσες τεχνικές

Το εξαιρετικό ενδιαφέρον για τη χρήση του laser συνδέεται άμεσα με τις ενυπάρχουσες (inherent) ιδιότητες του φωτός του laser : τη συνοχή του (coherence) και τη μονοχρωματικότητά του. Η συνοχή του στο χώρο (spatial coherence) τού επιτρέπει εξαιρετική εστίαση και κατευθυντική έκθεση σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας. Η μονοχρωματικότητά του, ταυτόχρονα με τη δυνατότητα ρύθμισής του (tunability), δίνει τη δυνατότητα για επιλεκτική ενεργοποίηση στενής δέσμης. Η ελεγχόμενη παλμική ενεργοποίηση προσφέρει υψηλή χρονική (temporal) ανάλυση και, συχνά, καταφέρνει να προσπεράσει ανταγωνιστικούς διαχωριστικούς (dissipative) μηχανισμούς μέσα σε συγκεκριμένα συστήματα κάτω από έρευνα.²

Η ενέργεια που ακτινοβολείται από το laser απορροφάται από τα στρώματα που βρίσκονται στην κορυφή των αδιαφανών υλικών, όπως τα μέταλλα, με αποτέλεσμα να μπορούμε να θερμάνουμε την επιφάνεια ή να διεγείρουμε τα άτομα πάνω σ' αυτή και, έτσι, να οδηγηθούμε σε πυρολυτικές ή φωτολυτικές διαδικασίες, αντίστοιχα.³

Η κατεργασία των μετάλλων με το laser επωφελείται από τις ιδιότητες του laser: η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και κατευθυντικότητα επιτρέπουν τις τοπικές θερμάνσεις και/ή τη χημική κατεργασία (treatment) των υλικών, με ανάλυση κάτω από 1μm. Η θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη ελέγχεται εύκολα τόσο σε βάθος όσο και σε χρονική διάρκεια πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία εξαιτίας της ενέργειας η οποία μπορεί να ελεγχθεί, αλλά και να μηδενιστεί οποιαδήποτε στιγμή εμείς το θελήσουμε.

Επειδή το laser είναι εργαλείο χωρίς μάζα, δε μεταφέρει καμία μηχανική δύναμη για να υποστηρίξει (bear) το υπό κατεργασία υλικό μας. Καταργείται, έτσι, η ανάγκη για συγκράτηση του υλικού από εργαλεία τα οποία μπορούν να προκαλέσουν την εν μέρει καταστροφή του, ιδιαίτερα στα ψαθυρά υλικά. Τα laser δεν καταστρέφεται και δεν υφίσταται φθορά. Επίσης, δεν επιτρέπει οποιαδήποτε μόλυνση του υπό κατεργασία υλικού μας, και, αν η ακτίνα μας ελέγχεται σωστά, εγγυάται άμεσα χαρακτηριστικά κατεργασίας.

Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω ιδιοτήτων προσφέρει ένα μεγάλο εύρος εντελώς διαφορετικών εφαρμογών, που μπορούν να πραγματοποιηθούν με αυτό.

Μέθοδοι Κατεργασίας Υλικών με το Laser⁴

Η κατεργασία των υλικών με τη χρήση του laser μπορεί να ταξινομηθεί :

- σε συμβατική μέθοδο, που δεν αντιδρά χημικά
- σε χημική μέθοδο

Η *συμβατική* μέθοδος είναι απαραίτητα θερμική κατεργασία η οποία πραγματοποιείται σε κενό ή σε χημικά ανενεργή ατμόσφαιρα. Η θερμοκρασιακή κατανομή που προκαλείται από το απορροφούμενο φως του laser εξαρτάται από την απορρόφηση και από τη θερμική

διαχυσιμότητα του υπό κατεργασία υλικού, και κοντά στην αλλαγή φάσης (phase transition), από το μετασχηματισμό της ενέργειας για κρυσταλλοποίηση, από τήξη, βρασμό κ.λ.π.. Οι συμβατικού τύπου κατεργασίες δεν απαιτούν ενεργοποίηση καμίας χημικής αντίδρασης.

Η προηγούμενη μέθοδος είναι τελείως διαφορετική συγκρινόμενη με τη χημική μέθοδο που συμβαίνει με την οδήγηση του laser. Ο σκοπός της χημικής επεξεργασίας με το laser είναι η σχεδίαση (patterning), η εναπόθεση και η φυσικοχημική τροποποίηση στερεών επιφανειών με την ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων. Εδώ η ενεργοποίηση του laser ή, επιπλέον, της αντίδρασης μπορεί να βασιστεί σε πυρολυτικούς (φωτοθερμικούς) και/ή φωτολυτικούς (φωτοχημικούς) μηχανισμούς ενεργοποίησης. Το φως του laser μπορεί να εξωθήσει ή να ενισχύσει (enhance) αντιδράσεις ετερογενώς σε συστήματα που προσροφούν ή προσροφώνται (adsorbate-adsorbent), σε αέριες-στερεές ή υγρές-στερεές επιφάνειες συνεπαφής (interfaces), μέσα σε στερεές επιφάνειες, ή ομογενώς στο περιβάλλον κοντά σε στερεές επιφάνειες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν σε εναπόθεση υλικών, τροποποίηση επιφάνειας, σύνθεση και απομάκρυνση υλικού. Όπως και στη συμβατική μέθοδο, η χημική μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε τοπικά είτε σε ευρεία κλίμακα.

Η χημική μέθοδος διαφέρει σημαντικά από τις συμβατικές τεχνικές. Συγκρινόμενη, για παράδειγμα, με τεχνικές υψηλής θερμοκρασίας, π.χ. CVD, η χημική μέθοδος μας επιτρέπει να εξαλείψουμε ή να μειώσουμε τη θερμική κατεργασία στο υλικό που κατεργαζόμαστε. Ως αποτέλεσμα, το laser επιτρέπει την κατεργασία ευαίσθητων στη θερμοκρασία υλικών, όπως ημιαγωγών και φιλμ πολυμερών. Επιπρόσθετα με το laser αποφεύγουμε την καταστροφή των υλικών -από ιοντικό ή ηλεκτρονιακό βομβαρδισμό- η οποία ενυπάρχει σε συμβατικές χαμηλής θερμοκρασίας τεχνικές.

Περιγραφή Του Laser ⁵

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας για τη μελέτη του φαινομένου της εναπόθεσης θα χρησιμοποιήσει Laser CO₂.

Το σύστημα αυτό αποτελείται από τα εξής 4 μέρη :

1. την κεφαλή του Laser, το "κλειστό" κουτί του συστήματός μας, μέσα από το οποίο εξέρχεται η δέσμη του laser αφού υποστεί ανακλάσεις από διάφορους καθρέπτες στο εσωτερικό του.

2. τη μονάδα ελέγχου, η οποία περιέχει το σύνολο των διακοπών και των ενδείξεων που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο του Laser

3. τη μονάδα παροχής, στην οποία είναι προσαρμοσμένες όλες οι παροχές (τα αέρια τα απαραίτητα για τη λειτουργία του Laser (CO₂, ήλιο, άζωτο), ο συμπιεσμένος αέρας και η ηλεκτρική ισχύς)

4. την αντλία κενού

Η ισχύς του είναι **80 watts** και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτίνας είναι **10.6 microns**. Η διάμετρος της ακτίνας (2W₀) είναι 9 mm, ενώ η συχνότητα παλμών είναι πάνω από τα 5000 Hz.

Θεωρία Λειτουργίας του Laser CO₂

Ο τύπος του Laser (PB 1500) στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας είναι συμβατικής αργής αξονικής ροής, όπου η ηλεκτρική εκφόρτιση συγκρατείται μέσα στο μίγμα των αερίων ηλίου (He), αζώτου (N₂) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Τα αέρια περιέχονται μέσα σε γυάλινους σωλήνες με μια κάθοδο στο άκρο καθενός και μια κοινή άνοδο. Εφαρμόζοντας υψηλή τάση στα ηλεκτρόδια δημιουργούμε μία λάμψη εκφόρτισης στο μίγμα του αερίου, το οποίο διεγείρει το μοριακό CO₂ μέσα από μία πολύπλοκη διαδικασία σύγκρουσης και το αναγκάζει να απελευθερώσει ενέργεια με τη μορφή φωτονίων φωτός στο μήκος κύματος των 10.6 microns. Οι καθρέπτες, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι στα δύο άκρα των σωλήνων εκκένωσης, επαυξάνουν τη διαδικασία σύγκρουσης, σχηματίζοντας ένα έντονο φως μέσα στους σωλήνες και ανάμεσα στους καθρέπτες. Για να χρησιμοποιήσουμε κάποιο μέρος της ενέργειας, ένας από τους καθρέπτες είναι ημιδιαφανής, με αποτέλεσμα να αφήνει ένα μέρος της ακτίνας να περάσει στην εξωτερική ατμόσφαιρα και να μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί για εργασία. Η ακτίνα του φωτός μπορεί στη συνέχεια να ανακλαστεί και να εστιαστεί με τη βοήθεια φακών, όπως ακριβώς και το κοινό φως. Επειδή, όμως, όλο το φως εκπέμπεται στο ίδιο μήκος κύματος, και επειδή είναι συγκεντρωμένο σε μια πολύ μικρή διάμετρο, η πυκνότητα είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από αυτή του κοινού φωτός, καθιστώντας, έτσι, την ακτίνα μια πολύ χρήσιμη μορφή ενέργειας για κόψιμο, τρύπημα και συγκόλληση ενός μεγάλου αριθμού υλικών.

Laser και επικαλύψεις

Εκτός από το laser CO₂, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στις πειραματικές διαδικασίες των διαφόρων ερευνητών (Zergioti et al.⁶ 100W CO₂, Parames & Conde⁷ 250W CO₂, Hopfe et al.⁸ 400W CO₂), χρησιμοποιείται, επίσης, laser ιόντων αργού (Ar⁺), όπως επίσης laser ιόντων αργού (Ar⁺) σε συνδυασμό με μεθόδους της συμβατικής χημικής εναπόθεσης των ατμών (CVD). Η διαφορετική ισχύς καθώς και ο διαφορετικός τύπος του laser υποδηλώνουν την ερευνητική δραστηριότητα, η οποία προς το παρόν αναζητεί λύσεις στο πρόβλημα τόσο της επίδρασης της θερμοκρασίας όσο και του ρυθμού της χημικής εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα.

6.2. LCVD

CVD

Οι επικαλύψεις οι προερχόμενες από την εναπόθεση των ατμών είναι μία τεχνολογία περίπου τριών δεκαετιών. Συγκεκριμένα, το 1969 επιτεύχθηκε εναπόθεση TiC, πάχους 5 μm, πάνω σε εργαλείο από σκληρομέταλλο (cemented) με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης των ατμών (CVD). Η ώθηση γι' αυτήν την εξέλιξη προήλθε από το Σουηδικό Ινστιτούτο Έρευνας Ρολογιού, στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν επικαλύψεις ατμών TiC σε χαλύβδινα μέρη ρολογιών για προστασία από τη φθορά.

Περιγραφή της Μεθόδου της Χημικής Εναπόθεσης των Ατμών (CVD)

Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι είδος της εναπόθεσης που θέλουμε να επιτύχουμε μεταφέρεται και επικάθεται με τη μορφή ανεξάρτητων ατόμων ή μορίων.⁹

Η χημική εναπόθεση των ατμών είναι μια καθιερωμένη διεργασία, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των εργαλείων κοπής. Έχει τη μοναδική ικανότητα να εναποθέτει μεγάλου πάχους, υψηλής ποιότητας φιλμ (μέχρι 6,4 mm ή παραπάνω). Η υψηλή θερμοκρασία (περίπου 1000 °C) που απαιτείται από τη διαδικασία επιτυγχάνει πολύ καλή προσκόλληση, αλλά περιορίζει το είδος των υποστρωμάτων που μπορούν να επικαλυφθούν σε κεραμικά, σκληρά μέταλλα και ειδικά κράματα. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της εναπόθεσης, έχουμε την εμφάνιση τάσεων στην εναπόθεση, η οποία οφείλεται στη διαφορά της θερμικής διαστολής (thermal expansion) μεταξύ υποστρώματος και εναπόθεσης. Αυτές οι τάσεις είναι ικανές να οδηγήσουν σε θραύση, "ξεφλούδισμα" και χάσιμο της πρόσφυσης.

Η πειραματική διάταξη λειτουργίας ενός εργαστηριακού CVD έχει ως εξής : τα αέρια συγκεντρώνονται σε ένα χώρο μίξης, όπου τους γίνεται μέτρηση της πίεσης. Στη συνέχεια, εισάγονται μέσα στο θάλαμο της αντίδρασης, όπου βρίσκεται το υπό εναπόθεση θερμαινόμενο υπόστρωμά μας, έρχονται σε επαφή με αυτό, αντιδρούν και δημιουργούν την εναπόθεση. Τα υποπροϊόντα απομακρύνονται μέσα από ένα σύστημα αντλίας.

Πρέπει να τονισθεί ότι κάθε αντίδραση και εφαρμογή πρέπει να αναλύεται προσεκτικά και στη συνέχεια, να αποφασίζονται οι καλύτερες συνθήκες για την εναπόθεση.¹⁰

6.2.1. Διαφορές CVD και LCVD

Στην ενότητα αυτή αξίζει να αναφέρουμε τις διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των δύο τεχνικών, καθώς επίσης και τους λόγους που οδήγησαν στη χρήση του laser για τέτοιου τύπου διεργασίες.

Η χημική κατεργασία με laser μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ υψηλότερες μερικές πιέσεις των αντιδρώντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ρυθμοί της αντίδρασης να είναι, αρκετές φορές, μεγαλύτεροι από αυτούς που χρησιμοποιούνται στις καθιερωμένες τεχνικές. Για παράδειγμα, μία πυρολυτική LCVD μπορεί να λειτουργήσει σε πιέσεις μέχρι και 10^3 mbar, όταν στη συμβατική CVD οι συνηθισμένες μερικές πιέσεις φτάνουν ορισμένα mbars. Εξαιτίας της ομοιόμορφης θέρμανσης του δοκιμίου-υποστρώματος στη CVD μέθοδο, υψηλότερες μερικές πιέσεις θα οδηγούσαν σε πυρηνοποίηση της αέριας φάση.¹¹

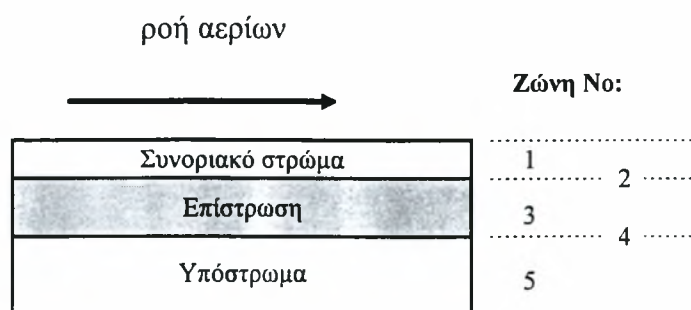
Οι αντιδράσεις οι οποίες οδηγούνται από το laser διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με τις παραδοσιακά ενεργοποιούμενες με συμβατική πηγή θερμότητας, στις οποίες επικάθεται ισοδύναμο ποσό θερμικής ενέργειας. Αυτό οφείλεται στις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 10^4$ K) που αναπτύσσονται στο μικρό όγκο αντίδρασης που ορίζεται από τη δέσμη του laser.¹²

Ο σημαντικότερος λόγος που οδήγησε στη μελέτη του LCVD είναι η αλλαγή που παρατηρείται στις ιδιότητες των δοκιμίων, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, με τη χρήση της συμβατικής μεθόδου της χημικής εναπόθεσης.

6.2.2. Αρχές του LCVD¹³

Όσον αφορά το LCVD, υπάρχει μία σύνθετη αλληλεξάρτηση μεταξύ των διαφορετικών αντιδράσεων που παίρνουν μέρος στην αέρια φάση, στην επιφάνεια συνεπαφής του ατμού με το στερεό, στην επιφάνεια συνεπαφής του υποστρώματος και της επίστρωσης, καθώς επίσης και στο εσωτερικό των στερεών επιφανειών (υποστρώματος, επίστρωσης). Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τη σύνθεση του υποστρώματος/επίστρωσης, θα πρέπει να συνδέσουμε τις διαφορετικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στις διάφορες περιοχές του δοκιμίου μας.

Η κύρια ροή των αερίων περνάει πάνω από το υπόστρωμα/επίστρωση και ένα συνοριακό στρώμα δημιουργείται για λόγους θερμοδυναμικούς (σχήμα 1). Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, τα αντιδρώντα, καθώς επίσης και τα προϊόντα, μεταφέρονται κατά μήκος αυτού του στρώματος με αποτέλεσμα ο ρυθμός της εναπόθεσης να είναι δυνατό να περιοριστεί από αυτή τη διαδικασία. Στην αέρια φάση πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οι απαραίτητες για τη δημιουργία των ετερογενών αντιδράσεων (αυτές δημιουργούν την επίστρωση).



Οι ετερογενείς αντιδράσεις στη ζώνη 2 συνήθως καθορίζουν τη μικροδομή και έτσι τις ιδιότητες του εναποτιθέμενου υλικού. Οι υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης έχουν ως αποτέλεσμα διάφορες, στερεού τύπου, αντιδράσεις (π.χ. μετασχηματισμούς φάσεων, ανακρυστάλλωση, αύξηση μεγέθους κόκκων κ.λ.π.). Στη ζώνη 4 συμβαίνει αλληλοδιάχυση μεταξύ των υποστρώματος και της εναπόθεσης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιάμεσων φάσεων. Οι διαδικασίες στη ζώνη 4 είναι πρωταρχικής σημασίας όσον αφορά την πρόσφυση της εναπόθεσης.

6.2.3. Σχεδιασμός μιας LCVD διαδικασίας

Στην παρακάτω ενότητα αναλύονται κάποιοι παράγοντες οι οποίοι είναι σημαντικοί για το σχεδιασμό της διαδικασίας

Θερμοδυναμική

Η θερμοδυναμική χρησιμοποιείται ως οδηγός στην επιλογή των αερίων που θα εισαχθούν, καθώς επίσης και για να προβλέψουμε τις κατευθύνσεις στο περιεχόμενο των φάσεων, το μέγιστο ρυθμό εναπόθεσης και την πρόσφυση.

Αυτό που προσπαθούμε να επιτύχουμε με τη βοήθειά της (μέσω των υπολογιστικών προγραμμάτων) είναι η ελαχιστοποίηση της συνολικά ελεύθερης ενέργειας G , η οποία είναι το ζυγισμένο άθροισμα των χημικών δυναμικών μ_i , διαφορετικών στοιχείων i , όπου τα βάρη είναι ο συνολικός αριθμός των mole (n_i) των στοιχείων i .

$$G = \left(\sum n_i \right) \cdot \mu_i$$

Τα υπολογιστικά προγράμματα υπολογίζουν ένα σεντ n_i τιμών οι οποίες αντιπροσωπεύουν την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Από τις τιμές n_i προκύπτουν διάφορα παράγωγα των στοιχείων καθώς επίσης και οι ανταποκρινόμενες μερικές πιέσεις των αερίων στοιχείων.

Επιλογή των Εισερχομένων Αερίων ¹⁴

Η σωστή επιλογή των αερίων σε μια διαδικασία LCVD παίζει σημαντικό ρόλο και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις συνθήκες πυρηνοποίησης και πρόσφυσης, τη θερμοκρασία και το ρυθμό εναπόθεσης, και συνεπώς, τη μικροδομή και τις ιδιότητες της εναπόθεσης και του υποστρώματος.

Η επιλογή των αερίων γίνεται μέσα από τα ακόλουθα κριτήρια :

- η ενεργοποίηση της αντίδρασης να είναι θερμοδυναμικά εφικτή, σε όσο το δυνατό χαμηλότερη θερμοκρασία
- τα αντιδρώντα, καθώς και τα προϊόντα της αντίδρασης, να είναι διαπερατά στα 10.6 μm
- η τοξικότητα και η εκρηκτικότητα των αντιδρώντων-προϊόντων να είναι ελάχιστη
- η τάση των ατμών παροχής των αντιδρώντων να είναι η κατάλληλη για την απαιτούμενη κινητική της αντίδρασης και, συνεπώς, για το ρυθμό της επίστρωσης

Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από προηγούμενες επιστημονικές αναφορές και είναι τα εξής :

- TiCl₄ ως πηγή για το Ti
- CCl₄, CH₄, C₂H₄ και C₆H₆ ως πηγή για τον C

Τετραγλωριούχο Τιτάνιο (TiCl₄)

Το TiCl₄ είναι υγρό, ισχυρά διαβρωτικό, επειδή αντιδρά με τους υδρατμούς του αέρα και σχηματίζει HCl με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας. Αντιδρά βίαια με το Κάλιο. Όταν εκτεθεί το TiCl₄ στον αέρα, προκαλεί στον άνθρωπο επικίνδυνες παρενέργειες.

Η παροχή του TiCl₄ στον αντιδραστήρα απαιτεί γραμμή υψηλού κενού < 10⁻⁶ mbar. Τα παράγωγα της αντίδρασης πρέπει να παγιδεύονται ή να καταστρέφονται πριν φτάσουν στην ατμόσφαιρα. Η μετάγγισή του, επίσης, στο δοχείο παροχής πρέπει να γίνεται μέσα σε αδρανές περιβάλλον, δηλαδή μέσω γραμμής N₂ ή Ar.

Η τάση ατμών σε διάφορες θερμοκρασίες είναι :

Θερμοκρασία (°C)	13,9	21,3	48,4	71	112
Τάση Ατμών (Torr)	1	10	40	100	400

Το TiCl₄ είναι διαπερατό στα 10,6 μm. Η διαθεσιμότητά του είναι δύσκολη (ο χρόνος αναμονής του είναι ένας περίπου χρόνος εξαιτίας της μεγάλης του επικινδυνότητας κατά τη μεταφορά)

Τετραγλωράνθρακας (CCl₄)

Το CCl₄ είναι υγρό. Με άλλες ενώσεις όπως Al, Ba, Be, BrF₃, Na αντιδρά επικίνδυνα. Προκαλεί στον άνθρωπο παρενέργειες νάρκωσης ενώ σε επαφή με το δέρμα προκαλεί εγκαύματα.

Η τάση ατμών σε διάφορες θερμοκρασίες είναι :

Θερμοκρασία (°C)	-25	0	25	50	75
Τάση Ατμών (Torr)	6,7	31	100	291	647

Το TiCl₄ είναι διαπερατό στα 10,6 μm. Η διαθεσιμότητά του είναι σχετικά εύκολη. Η χρήση του απαιτεί γραμμή κενού <10⁻⁴ mbar.

Μεθάνιο (CH₄)

Το CH₄ είναι αέριο, γίνεται επικίνδυνο όταν αναμιχθεί στον αέρα σε ποσοστό 5-14% σε περιβάλλον φλόγας ή θερμότητας. Αντιδρά επικίνδυνα με BrF₃, Cl₂, ClO₂, NF₃. Δεν αναφέρονται επικίνδυνες παρενέργειες για τον άνθρωπο. Η διαθεσιμότητά του είναι εύκολη ενώ είναι διαπερατό στα 10,6 μm. Η χρήση του απαιτεί γραμμή κενού < 10⁻⁴ mbar.

Υδρογόνο (H₂)

Το H₂ είναι αέριο. Αντιδρά εκρηκτικά, όταν αναμιγνύεται με τον αέρα σε ποσοστό 4-96% σε περιβάλλον θερμότητας ή φλόγας. Η χρήση του απαιτεί γραμμή υψηλού κενού < 10⁻⁶ mbar. Είναι διαπερατό στα 10,6 μm, ενώ η διαθεσιμότητά του στο εμπόριο είναι εύκολη.

Η επιλογή των αερίων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία έναρξης για την εναπόθεση και το ρυθμό της. Στη CVD μέθοδο, για παράδειγμα, η χρήση NH₃ αντί N₂ χαμηλώνει τη θερμοκρασία της εναπόθεσης από 1300 K σε 950 K. Ο ρυθμός, επίσης, της εναπόθεσης είναι ψηλότερος όταν χρησιμοποιείται NH₃.

6.2.4. Πρόσφυση (Adhesion)

Στη διαδικασία του CVD και, κατά συνέπεια, και του LCVD υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων που μπορεί να επηρεάσουν την πρόσφυση μεταξύ εναπόθεσης και υποστρώματος. Τέτοιοι είναι :

1. οι υψηλές θερμοκρασίες της διεργασίας επιφέρουν μια ασυμφωνία στο συντελεστή θερμικής εκτόνωσης μεταξύ του υποστρώματος και της εναπόθεσης με αποτέλεσμα τη

δημιουργία θερμικών τάσεων. Αλλάζοντας τις συνθήκες εναπόθεσης ή εναποθέτοντας από πριν ένα φιλμ αλλάζουμε το πρότυπο των παραμενουσών τάσεων.

2. η ομογενής πυρηνοποίηση στον ατμό προκαλεί το σχηματισμό στερεών σωματιδίων και μια εναπόθεση σκόνης. Ελαττώνοντας την ωθούσα δύναμη της διαδικασίας η ομογενής πυρηνοποίηση στον ατμό ελαχιστοποιείται.

3. ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ψαθυρών στοιχείων και πόρων στην επιφάνεια συνεπαφής μειώνει την πρόσφυση, καθώς η θραύση ξεκινάει εύκολα από ψαθυρά υλικά και κενά. Εναποθέτοντας από πριν ένα ενδιάμεσο στρώμα (το οποίο εδώ ενεργεί ως εμπόδιο διάχυσης), βελτιώνεται η διάχυση.

4. η επιφάνεια του υποστρώματος μολύνεται εύκολα από διάφορες ακαθαρσίες και οξείδια, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κακή πρόσφυση. Κάνοντας χρήση σωστών διαδικασιών καθαρισμού έξω από τον αντιδραστήρα αλλά και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του (in situ), μπορούν να επιτευχθούν εναποθέσεις με αποδεκτή πρόσφυση.

Υπόστρωμα

Το υπόστρωμα παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία. Η αρχική αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και ατμού επηρεάζει σημαντικά την πρόσφυση, την πυρηνοποίηση, την περιεκτικότητα της φάσης και τη μικροδομή την εναπόθεσης. Για να επιτύχουμε την εναπόθεσή μας, πρέπει όχι μόνο η διαδικασία, αλλά και το υπόστρωμα, να είναι σωστά σχεδιασμένο. Πρέπει δηλαδή στο υπόστρωμα να δοθούν οι επιθυμητές φάσεις, η χημική σύνθεση, η κατανομή των φάσεων και η μικροδομή. Στο TiC, για παράδειγμα, η συγκέντρωση σε C στην επιφάνεια είναι ένας παράγοντας για την πρόσφυση και τη μικροδομή της επίστρωσης του TiC. Το υπόστρωμα επηρεάζει, επίσης, και τη διαδικασία της πυρηνοποίησης, με την οποία ασχολούμαστε λίγο παρακάτω.

Δυναμικό της Αέριας Ροής

Τόσο η τυρβώδης όσο και η στρωτή ροή χρησιμοποιούνται στη διαδικασία του LCVD. Η τυρβώδης ροή επιτυγχάνεται σε υψηλότερες ταχύτητες ροής των αερίων και έχει το πλεονέκτημα της γρήγορης παροχής των αντιδρώντων στην υπό ανάπτυξη εναπόθεση. Παρόλ'αυτά, όταν οι τυρβώδεις ροές των αερίων χρησιμοποιούνται, ένα μεγάλο ποσοστό από τα αντιδρώντα αέρια καταναλώνεται. Αν αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαρκώς, η τυρβώδης ροή ανεβάζει το κόστος της διεργασίας.

Η στρωτή ροή, στην οποία στρώματα των αερίων ρέουν το ένα πάνω στο άλλο, χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά. Τα αέρια μόρια μεταφέρονται από το ένα στρώμα στο άλλο

με διάχυση. Για την καλύτερη ανάδευση των αερίων πριν από την είσοδο στον αντιδραστήρα, τα αέρια αναμιγνύονται με τυρβώδη ροή.

Στα υποστρώματα που περιβάλλονται από τα αέρια ρεύματα δημιουργούνται συνοριακά στρώματα. Συνοριακό στρώμα (boundary layer) ορίζουμε την περιοχή κοντά στην επιφάνεια του στερεού, όπου η ταχύτητα του αέριου ρεύματος, η συγκέντρωση των αέριων στοιχείων και η θερμοκρασία δεν είναι ίδιες με αυτές του κυρίου αέριου ρεύματος. Έτσι, υπάρχουν ένα *συνοριακό στρώμα ταχύτητας* (σχήμα 2), ένα *συνοριακό στρώμα συγκέντρωσης* και ένα *θερμικό συνοριακό στρώμα* (thermal boundary layer).



Σχήμα 2

Η ταχύτητα του αερίου είναι μηδέν πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και αυξάνει με μια σταθερή τιμή, που ορίζεται από την ταχύτητα ροής του όγκου των αερίων. Το στρώμα στο οποίο η ταχύτητα ροής των αερίων διαφέρει αποτελεί το *επιφανειακό στρώμα της ταχύτητας*. Το *θερμικό συνοριακό στρώμα* οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υποστρώματος και των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Τέλος, το *συνοριακό στρώμα συγκέντρωσης* είναι η περιοχή κοντά στο υπόστρωμα στην οποία η συγκέντρωση των προϊόντων της αντίδρασης και των αντιδρώντων είναι διαφορετική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δημιουργηθείσα επιφάνεια καταναλώνει και δημιουργεί αέρια στοιχεία (αντιδρώντα και προϊόντα) και έτσι, ο ρυθμός της αέριας μετάδοσης δεν είναι αρκετά γρήγορος. Οι διαστάσεις αυτών των συνοριακών στρωμάτων είναι της τάξης του ενός εκατοστού.

6.2.5. Ρυθμιστικά Βήματα Διεργασίας¹⁵

Τα χαρακτηριστικά του στρώματος που δημιουργείται από το LCVD είναι αποτέλεσμα μιας σειράς προοδευτικών βημάτων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης και της αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των βημάτων.

Τα κύρια βήματα είναι τα ακόλουθα :

- μεταφορά των αέριων αντιδρώντων στο συνοριακό στρώμα συγκέντρωσης

- μεταφορά από τα αέρια κατά μήκος του παραπάνω στρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος
 - προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος
 - χημικές επιφανειακές αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν και αντιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων αλλά και των αερίων στοιχείων
 - πυρηνοποίηση, όπου αρχίζουν να δημιουργούνται νέοι κόκκοι
 - εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του υποστρώματος
 - μεταφορά των προϊόντων της αντίδρασης κατά μήκος του συνοριακού στρώματος συγκέντρωσης
 - μεταφορά των προϊόντων της αντίδρασης μακριά από το συνοριακό στρώμα

Σε κάθε βήμα που περιγράφεται παραπάνω είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν πολλές διαδικασίες είτε παράλληλα είτε σε σειρά.

Στην περίπτωση όπου σε μια διεργασία ο ρυθμός της εναπόθεσης ελέγχεται από το ρυθμό της μάζας που εισάγεται στον αντιδραστήρα, έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία. Σ' αυτόν τον τύπο του ελέγχου, η αναπτυσσόμενη επιφάνεια καταναλώνει τα αντιδρώντα με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο εισάγονται στον αντιδραστήρα. Χαμηλή ταχύτητα ροής των αερίων και υψηλές θερμοκρασίες είναι δύο ακραίοι παράγοντες που οδηγούν σε θερμοδυναμικό έλεγχο.

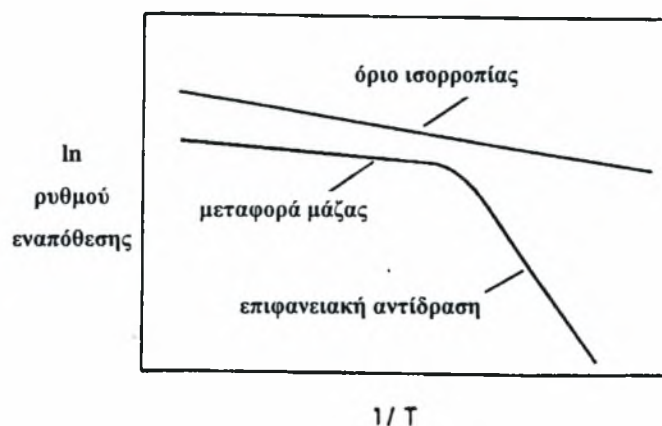
Αν η μεταφορά της μάζας κατά μήκος του συνοριακού στρώματος της συγκέντρωσης είναι το αργότερο βήμα κατά την εναπόθεση (δηλ., αργή μεταφορά της μάζας στον ατμό συνδυάζεται με γρήγορη κινητική της επιφάνειας) τότε επιτυγχάνουμε την ονομαζόμενη "μεταφορά μάζας" ή "διαδικασία ελεγχόμενης διάχυσης". Στην αντίθετη διαδικασία επιτυγχάνουμε έλεγχο της κινητικής της επιφάνειας.

Όπως συζητήθηκε και προηγουμένως, οι ομογενείς αντιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες αυτές, και ειδικά σ' αυτές που λειτουργούν σε υψηλές συνολικές πιέσεις. Ο ρυθμός σχηματισμού των στοιχείων-κλειδιών στην αέρια φάση μπορεί να καθορίσει το ρυθμό της εναπόθεσης. Σ' αυτήν την περίπτωση επιτυγχάνεται έλεγχος της αντίδρασης.

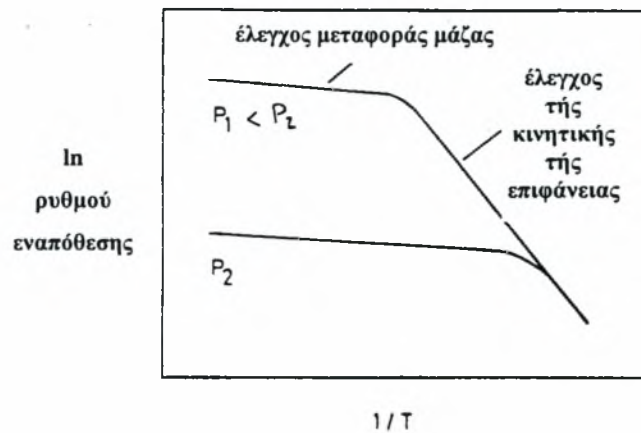
Ο έλεγχος της κινητικής της επιφάνειας και της μεταφοράς της μάζας είναι οι κατηγορίες ελέγχου που συνήθως προσεγγίζονται και γι' αυτό, συζητούνται πιο συχνά. Ο έλεγχος της κινητικής της επιφάνειας προτιμάται στις περισσότερες των περιπτώσεων, καθώς αποδίδει τη μεγαλύτερη ενέργεια ρίψης, π.χ. επιστρώσεις ομοιόμορφου πάχους και σύνθεσης μπορούν να παραχθούν ακόμα και σε πολύπλοκες σχηματισμένες επιφάνειες. Στη μεταφορά της μάζας η εναπόθεση δεν είναι σταθερή σε επιφάνειες με πολύπλοκα σχήματα. Οι περιοχές με τη μεγαλύτερη παροχή σε αντιδρώντα έχουν και τον υψηλότερο βαθμό εναπόθεσης. Σαν

αποτελέσμα, διάφοροι τύποι ελέγχου μπορεί να εμφανισθούν πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος που διαθέτει πολύπλοκο σχήμα. Για ολοκληρωμένο έλεγχο από τη μεταφορά της μάζας ο ρυθμός της εναπόθεσης δίνεται από το ρυθμό διάχυσης των αντιδρώντων ή από τα προϊόντα της αντίδρασης κατά μήκος του συνοριακού στρώματος. Οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων πλησιάζουν τις τιμές της ισορροπίας κοντά στην επιφάνεια. Για ολοκληρωμένο έλεγχο από την κινητική, οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων κοντά στην επιφάνεια είναι πρακτικά οι ίδιες με αυτές στον όγκο των αερίων. Τέλος, για έλεγχο μικτού τύπου οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων κοντά στην επιφάνεια είναι κάπου ανάμεσα στις τιμές της ισορροπίας και του όγκου των αερίων.

Ο τρόπος του ελέγχου μπορεί να καθοριστεί με μέτρηση του ρυθμού της εναπόθεσης σε διάφορες θερμοκρασίες. Για μια ενδόθερμη διεργασία (το 90% των περιπτώσεων είναι ενδόθερμες) ο λογάριθμος του ρυθμού της εναπόθεσης μεταβάλλεται με το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1/T$). Η περιοχή έλεγχου από τη μεταφορά της μάζας χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (συνήθως, γύρω στα 20 KJ/mol), ενώ η περιοχή ελέγχου της κινητικής επιδεικνύεται με πολύ υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (συνήθως στο πεδίο 100-300 KJ/mol). Ο έλεγχος της κινητικής της επιφάνειας, όπως φαίνεται από τη γραφική παράσταση, επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Τα ελκυστικά χαρακτηριστικά του ελέγχου της κινητικής της επιφάνειας μπορεί να πραγματοποιηθούν με διάφορους τρόπους. Η παρακάτω γραφική παράσταση δείχνει το σχεδιασμό Arrhenius για την ίδια ενδόθερμη διεργασία σε δύο διαφορετικές πιέσεις. Η περιοχή στην επιφάνεια που ελέγχεται κινητικά και που χαρακτηρίζεται από την πιο υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, επεκτείνεται για τις χαμηλότερες συνολικές πιέσεις.



Ο συντελεστής διάχυσης των αερίων species είναι αντιστρόφως ανάλογος της συνολικής πίεσης. Μία μείωση στην πίεση κατά δέκα φορές αυξάνει το συντελεστή κατά δέκα φορές

Μια άλλη μέθοδος για να επιτευχθεί έλεγχος της κινητικής τής επιφάνειας, είναι να αυξήσουμε τη γραμμική ταχύτητα ροής των εισερχόμενων αερίων. Σε ταχύτητες χαμηλής ροής επικρατούν συνθήκες θερμοδυναμικού ελέγχου. Με αύξηση της γραμμική ταχύτητας ροής ο έλεγχος της κινητικής τής επιφάνειας πλησιάζεται ασυμπτωτικά.

Τελικά, μια τρίτη πιθανότητα για να εισχωρήσουμε στην περιοχή που ελέγχεται από την κινητική τής επιφάνειας, είναι να χρησιμοποιήσουμε άλλα αέρια. Αυξάνοντας τη θερμοχημική σταθερότητα των αερίων, η περιοχή ελέγχου της κινητικής τής επιφάνειας μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πυρηνοποίηση

Το στάδιο της πυρηνοποίησης είναι το πιο κρίσιμο βήμα της διαδικασίας της αέριας εναπόθεσης, καθώς επηρεάζει σημαντικότερα το τελικό περιεχόμενο των φάσεων, το μέγεθος των κόκκων, τις ανωμαλίες κ.λ.π. Για ανάπτυξη σε ξένες επιφάνειες (δηλ., όταν η εναπόθεση και το υπόστρωμα είναι από διαφορετικά υλικά), το ίδιο το υπόστρωμα μπορεί να αυξήσει την ωθούσα δύναμη της διαδικασίας της εναπόθεσης για όσο χρόνο εκτίθεται στον ατμό. Η αυξημένη δύναμη συνήθως προκαλεί υψηλότερο ρυθμό εναπόθεσης, μεγαλύτερη πυκνότητα πυρήνων, και τελικά, φίνο κόκκο στο "πρώτο στρώμα". Για ανάπτυξη δεύτερου στρώματος, είναι απαραίτητη δευτερογενής πυρηνοποίηση. Καθώς τώρα η ωθούσα δύναμη είναι μειωμένη, ο ρυθμός της εναπόθεσης είναι μικρότερος, ενώ μεγαλύτεροι κόκκοι δημιουργούνται.

Στα διάφορα στάδια της πυρηνοποίησης συμβαίνουν τα εξής: άτομα σχηματίζονται και απορροφούνται από το υπόστρωμα. Τα απορροφημένα άτομα μπορεί να εκροφηθούν στο υπόστρωμα ή να διαχυθούν μέσα στο υπόστρωμα ή στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έμβρυα της επίστρωσης δημιουργούνται στις περιοχές εκείνες όπου ο χρόνος παραμονής των ατόμων είναι μεγάλος π.χ. σε βήματα και σε όρια κόκκων. Τα έμβρυα αιχμαλωτίζουν τα άτομα που

διαχέονται στην επιφάνεια αλλά και τα άτομα από τον ατμό, σχηματίζοντας έτσι ένα σταθερό πυρήνα. Οι σταθεροί πυρήνες μεγαλώνουν σε βάρος των ασταθών εμβρύων και αναπτύσσονται τόσο κκατακόρυφα όσο και οριζόντια μέχρι να σχηματισθεί με συνένωση ένα ατόφιο στρώμα.

Η χρονική εξάρτηση της διαδικασίας της πυρηνοποίησης είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το υλικό του υποστρώματος (φάση, χρωμική σύνθεση, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός). Ο χρόνος επώασης για την πυρηνοποίηση μπορεί να ποικίλει από nanosecond μέχρι το άπειρο. Αυτό έχει συνέπειες για τα πολυκρυσταλλικά υποστρώματα που εκθέτουν τους κόκκους τους με τις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, ή τις διαφορετικές χημικές συνθέσεις ή φάσεις στα αέρια.

6.2.6. Μηχανισμός Εναπόθεσης

Οι μηχανισμοί της εναπόθεσης στη διαδικασία του CVD είναι πολύ πολύπλοκοι και δύσκολα γίνεται γνωστός όλος ο μηχανισμός, συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων.

Παρόλ' αυτά, ο καθοριστικός ρυθμός της αντίδρασης έχει διευκρινισθεί σε αρκετές διαδικασίες.

Τόσο οι πολυκρυσταλλικές όσο και οι μονοκρυσταλλικές επιφάνειες ενός στερεού υλικού εμφανίζουν επιφανειακά "σκαλοπάτια" στο ατομικό επίπεδο. Μια πολυκρυσταλλική επιφάνεια αποτελείται από πολλούς ανεξάρτητους κρυστάλλους ή κόκκους διαφορετικών κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων. Μέσα σε κάθε κόκκο υπάρχουν διάφορα επιφανειακά "σκαλοπάτια". Η τοποθέτηση των ατόμων στα "σκαλοπάτια" εξαρτάται από το χημικό δεσμό στην επιφάνεια του υλικού. Τα επιφανειακά "σκαλοπάτια" μπορούν να θεωρηθούν ως μια γεωμετρική ανακατανομή των επιφανειακών ατόμων με τέτοιο τρόπο ώστε ένα καινούριο ατομικό στρώμα αρχίζει να δημιουργείται. Μεταξύ των "σκαλοπατιών" δημιουργούνται "βαθμίδες". Στις "βαθμίδες", όπως και στα "σκαλοπάτια", υπάρχουν θέσεις απορρόφησης για άτομα και μόρια. Στην επιφανειακή διάχυση, άτομα/μόρια πηδάνε μεταξύ των θέσεων απορρόφησης. Γενικά, η προσρόφηση είναι περισσότερο ισχυρή στα "σκαλοπάτια" παρά στις "βαθμίδες". Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους χρόνους παραμονής για τα άτομα στα "σκαλοπάτια" παρά στις "βαθμίδες". Τα επιφανειακά "σκαλοπάτια" είναι μεγάλης σημασίας, ιδιαίτερα στις διαδικασίες της αέριας ανάπτυξης.

Ας θεωρήσουμε μια μη αντιδρούσα PVD διαδικασία π.χ. η επίστρωση προετοιμάζεται με συμπύκνωση έπειτα από ατμοποίηση ή θετικό ιοντικό βομβαρδισμό (sputtering) του υλικού της πηγής. Τα άτομα που πρόκειται να δημιουργήσουν την επίστρωση λαμβάνονται από το περιβάλλον, τον ατμό. Τα άτομα προσροφώνται σε συγκεκριμένες επιφανειακές θέσεις και η επιφάνεια διαχέεται στα σκαλοπάτια, μαζί με άλλα στοιχεία, που και αυτά είναι ενσωματωμένα (incorporated). Η επιφάνεια, έτσι, αναπτύσσεται ενσωματώνοντας τα άτομα που διαχέονται

επιφανειακά μέσα στα "σκαλοπάτια". Η προσρόφηση, η διάχυση της επιφάνειας και ο ρυθμός ενσωμάτωσης των ατόμων στα "σκαλοπάτια" είναι ισχυρά εξαρτώμενος από την κρυσταλλογραφική τοποθέτηση των κόκκων, την επιφανειακή θερμοκρασία, τις ακαθαρσίες προσρόφησης και τον ιονικό βομβαρδισμό.

Σε μια διαδικασία CVD οι χημικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των ατόμων, τα οποία, μεταγενέστερα (subsequently), χρησιμοποιούνται για να χτίσουν την επίστρωση. Τα μόρια της πηγής προσροφώνται στην επιφάνεια, μεταφέρονται στα επιφανειακά "σκαλοπάτια" με διάχυση και προσροφώνται πολύ ισχυρά εκεί πέρα. Για να απομακρυνθούν τα μόρια τα οποία δεν συμμετέχουν στο χτίσιμο της επίστρωσης, χρησιμοποιούνται διάφορα αέρια, που προστίθενται μέσα στον αντιδραστήρα.

Περιγραφή του Συστήματος της Εναπόθεσης

Το σύστημα του laser που χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές είναι σχεδόν το ίδιο. Το υπό εναπόθεση υπόστρωμά μας τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο αντίδρασης σε κενό αέρος. Ο θάλαμος διαθέτει ένα μικρό "παράθυρο", συνήθως από ZnSe, για να περάσει μέσα από αυτό η ακτίνα του laser. Η ακτίνα του laser, στις περισσότερες των περιπτώσεων, χτυπάει κάθετα το υπόστρωμα αφού πρώτα υποστεί ανάκλαση σε διάφορους καθρέφτες. Το μίγμα των αερίων για την αντίδραση εισάγεται στο θάλαμο και αντιδρά με το ήδη θερμαινόμενο υπόστρωμα από την ακτινοβολία του laser.

Διαδικασία Της Εναπόθεσης

Η διαδικασία που πραγματοποιείται στην περίπτωση του Π.Θ. αφορά ένα Laser CO₂ πυρολυτικού τύπου. Σε αυτόν τον τύπο του Laser η διαδικασία της επίστρωσης πραγματοποιείται με τη βοήθεια της θέρμανσης του υποστρώματος (του εργαλειοχάλυβα D2) από την ακτίνα του Laser, την έκλυση θερμότητας και την ενεργοποίηση, με αυτόν τον τρόπο, των αερίων που θα σχηματίζουν την εναπόθεση στο υπόστρωμά μας (διαδικασία της πυρόλυσης). Η διαδικασία πρέπει να είναι αργή (συνήθως μετριέται σε $\mu\text{m}/\text{minute}$) και αυτό γιατί η μεγάλη ταχύτητα δημιουργεί φιλμ σκόνης αντί του προστατευτικού λεπτού φιλμ που επιθυμούμε.¹⁶

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα ελέγχεται από τους ρυθμούς της χημικής αντίδρασης και δίνει τη θέση του στη μεταφορά της μάζας, που κάνει την εμφάνισή της όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Κάτω από τον έλεγχο της μεταφοράς της μάζας η ποιότητα των επικαλύψεων πέφτει από λεία επιφάνεια σε μη λεία επιφάνεια και τελικά σε σκόνη.¹⁷

6.3. Θεμελιώδεις Μηχανισμοί Ενεργοποίησης ¹⁸

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εξαιτίας της ενεργοποίησης του laser μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες:

- α) Σ' αυτές που η διεργασία (process) είναι κυρίως πυρολυτική (φωτοθερμική) και
- β) Σ' αυτές που η διεργασία είναι κυρίως φωτολυτική (φωτοχημική)

Καλούμε μια διεργασία *πυρολυτική*, όταν η θερμότητα που παρέχουμε για να διεγείρουμε το laser είναι γρήγορη, συγκρινόμενη με την αντίδραση και *φωτολυτική*, αν δεν ισχύει η παραπάνω υπόθεση - αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα, όταν τα συστατικά της αντίδρασης δεν είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η ενεργοποίηση του laser μπορεί να γίνει είτε μέσα σε περιβάλλοντα αέρια ή υγρά μέσα, και/ή απευθείας στο υπό επεξεργασία υπόστρωμα. Σε πολλές περιπτώσεις διάφοροι μηχανισμοί και δυνατότητες ενεργοποίησης συνεισφέρουν ταυτόχρονα στη διεργασία, συνήθως, όμως, ένας από αυτούς κυριαρχεί.

6.3.1. Πυρολυτική Διεργασία ¹⁹

Στην πυρολυτική διεργασία ενεργοποίησης του laser, το laser συμπεριφέρεται σαν πηγή θερμότητας και οδηγεί στη θερμοχημεία. Το απορροφούμενο φως μπορεί να θερμάνει είτε το υπόστρωμα, είτε τους γύρω αέριους ή υγρούς φορείς ή και τα δύο. Αν, για παράδειγμα, η συχνότητα του φωτός του laser συμπέσει με μια ισχυρή παλμική απορρόφηση ή με οποιαδήποτε οπτικά ενεργή στοιχειώδη ενεργοποίηση στο στερεό, τότε οι θερμοκρασίες που εμφανίζονται είναι πολύ υψηλές. Στα στερεά αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης παράγεται τυχαία μέσα σε picoseconds.

Η ποσοτική ανάλυση της πυρολυτικής διεργασίας βασισμένη στην τοπική θέρμανση του υποστρώματος απαιτεί μια λεπτομερειακή γνώση της θερμοκρασιακής κατανομής που οφείλεται στο laser. Απευθείας μετρήσεις της θερμοκρασίας με καλή ακρίβεια έχουν επιτευχθεί σε πολύ λίγες περιπτώσεις. Στην πραγματικότητα, πολλά χαρακτηριστικά της πυρολυτικής διαδικασίας είναι ποιοτικά, ενώ σε μερικές περιπτώσεις αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να εξηγηθούν από υπολογιζόμενες θερμοκρασιακές κατανομές.

Η θερμοκρασιακή κατανομή που οφείλεται στο απορροφούμενο φως του laser, εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης $\alpha(\lambda, T)$ μέσα στην περιοχή της διεργασίας, από τη μετάδοση της θερμότητας η οποία καθορίζεται από τη θερμική διάχυση $D_t(T)$, από τις χημικές αντιδράσεις (εξώθερμες, ενδόθερμες) και από το μετασχηματισμό της ενέργειας για κρυσταλλοποίηση, τήξη, βρασμό κ.λ.π.. Το λ είναι το μήκος του κύματος του laser και $T(r, t)$ η θερμοκρασιακή κατανομή που οδηγείται από το laser και η οποία είναι ένας παράγοντας της θερμοκρασίας από το κέντρο

της δέσμης και του χρόνου t . Να σημειωθεί ότι οι ποσότητες α και D_i δεν αναφέρονται μόνο στο υποστρώμα, - αυτές οι ποσότητες έχουν ισχυρή εξάρτηση με την εναπόθεση, τη μετατροπή της επιφάνειας και τους σύνθετους σχηματισμούς.

6.4. Χημικές Αντιδράσεις Οδηγούμενες Από Laser ²⁹

Η ενέργεια του laser μπορεί να ενεργοποιήσει χημικές αντιδράσεις είτε ομογενώς, μέσα σε αέρια ή υγρή φάση, είτε ετερογενώς σε μοριακή-στερεή ή στερεή-στερεή διεπιφάνεια.

Οι *ομογενείς* αντιδράσεις πραγματοποιούνται με τη δέσμη του laser σε παράλληλη πρόσπτωση με την επιφάνεια του υποστρώματος, σε αντίθεση με τις *ετερογενείς* αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται, συνήθως, με φυσιολογική πρόσπτωση της δέσμης του laser. Τόσο οι ομογενείς όσο και οι ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να ενεργοποιηθούν ή πυρολυτικά ή/και φωτολυτικά, εξαρτώμενες πάντα από τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης που αναλύθηκαν στην παράγραφο 6.3. Παρόλ' αυτά, οι ρυθμοί αντίδρασης και τα μονοπάτια μπορεί να είναι τελείως διαφορετικά για τους δύο τύπους αυτών των αντιδράσεων. Εν μέρει αυτό προέρχεται από την επιπλέον αλληλεπίδραση του φωτός, του μορίου και της επιφάνειας : η προσρόφηση της επιφάνειας μπορεί ν' αλλάξει το σημείο για το φωτοδιαχωρισμό των μορίων αρκετές φορές. Οι στερεές επιφάνειες μπορεί να προωθήσουν την αποσύνθεση των μερικώς διαχωριζόμενων μορίων. Το φως του laser μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες της επιφάνειας διεγείροντας τα φωνόνια του πλέγματος (lattice phonon excitation), παράγοντας ζεύγος ηλεκτρονιακής μορφής, με ηλεκτρονική εκπομπή κ.α.

Ας εξετάσουμε κάποιες θεμελιώδεις αρχές της κινητικής των αντιδράσεων, κυρίως για τις ετερογενείς αντιδράσεις και ας αναπτύξουμε κάποιους από τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με τη βοήθεια του laser αποτελούνται από έναν αριθμό βημάτων, όπως αυτά έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα (§ 6.2.5, σελ. 16). Ο αριθμός αυτών των βημάτων δεν είναι περιοριστικός. Δεν αποκλείεται δηλαδή, κάποιο από αυτά να μη συμβεί ή αν συμβεί να διαφέρει σημαντικά σε σχέση με αυτό που έχει περιγραφεί. Το άνω όριο του ρυθμού εξαρτάται από τους μηχανισμούς ενεργοποίησης (φωτολυτικούς ή/και φωτοθερμικούς), τον όγκο της αντίδρασης, την πυκνότητα του αντιδρώντος μέσου, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος, την ισχύ του laser, το μήκος κύματος, το χρόνο έκθεσης κ.λ.π.

6.4.1. Υποστρώματα Προσρόφησης

Η χημική διαδικασία που οδηγείται από το laser μπορεί να επηρεαστεί πολύ από την προσρόφηση των αντιδρώντων, τα προϊόντα της αντίδρασης ή από ακαθαρσίες. Τα μόρια που απορροφούν (adsorbates) μπορούν να ελέγξουν τους ρυθμούς της αντίδρασης, την ανάλυση της δομής στο χώρο και, στην περίπτωση της εναπόθεσης ή του σχηματισμού ενώσεων, τους χρόνους πυρηνοποίησης, καθώς επίσης τη σύνθεση και τη μορφολογία του φιλμ της εναπόθεσης.

Τα μόρια σε στερεή επιφάνεια μπορεί να προσροφηθούν είτε φυσικά είτε χημικά. Στην πρώτη περίπτωση οι δεσμοί ενέργειας των μορίων είναι της τάξης του 1-10 kcal/mol (~0,05-0,5eV) ενώ στη δεύτερη της τάξης των 10-100 kcal/mol (~0,5-5 eV). Ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται εξαρτάται από την ενέργεια με την οποία είναι συνδεδεμένα με την επιφάνεια του υποστρώματος, από την αλληλεπίδραση μεταξύ τους (dipole-dipole coupling), από τη θερμοκρασία του υποστρώματος και από τη μοριακή πυκνότητα του περιβάλλοντος μέσου. Η ισχύς αυτών των αλληλεπιδράσεων καθορίζει και την έκταση των αλλαγών στις ηλεκτρονικές (electronic) και παλμικές (vibrational) ιδιότητες των προσροφώμενων μορίων σε σχέση με τα ελεύθερα μόρια. Όπως και να'χει, η προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση και διεύρυνση των ηλεκτρονικών και παλμικών επιπέδων ενέργειας, και σε χαλάρωση των επιλεκτικών κανόνων (selection rules) για αλληλεπίδραση με το φως.

Παρακάτω εξετάζουμε : α) σύστημα προσρόφησης σε κενό και β) σύστημα σε δυναμική ισορροπία με την περιβάλλουσα αέρια ατμόσφαιρα που αποτελείται από την αέρια μορφή των προσροφώμενων ουσιών.

α) στην πρώτη περίπτωση το υπόστρωμα εκτίθεται στα αντιδρώντα αέρια, τα οποία, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, αφαιρούνται από το θάλαμο με τη βοήθεια κάποιας αντλίας. Η έκθεση στο φως του laser μπορεί να οδηγήσει σε επιλεκτική ηλεκτρονική ή παλμική ενεργοποίηση των μορίων και/ή σε επιβάρυνση των αντιδράσεων μεταφοράς στο σύστημά μας. Επίσης, λόγω της άμεσης ή όχι αλληλεπίδρασης στο φως του laser τα μόρια μπορεί να προσροφηθούν στην επιφάνεια, να μετακινηθούν κατά μήκος της επιφάνειας, ν'αλλάξουν το δεσμό τους με την επιφάνεια (π.χ. από φυσικό σε χημικό), να διαχυθούν στον όγκο, να αποσυντεθούν (decompose) ή να αντιδράσουν με το στερεό υπόστρωμα.

Ο ρυθμός της αντίδρασης για την *πυρολυτική* διαδικασία που επιτυγχάνεται μέσα στο adlayer δίνεται από τη σχέση :

$$W(r,t) = A_{ad} N_{ad}(T(r,t))e^{[-\Delta E/RT(r,t)]} \quad [1]$$

όπου : A_{ad} είναι σταθερή ποσότητα,

N_{ad} είναι ο θερμοκρασιακά εξαρτημένος αριθμός των μορίων που προσροφούνται ανά

μονάδα περιοχής (unit area)

ΔE η ενέργεια χημικής ενεργοποίησης, η οποία χαρακτηρίζει το αργότερο βήμα στην αλυσίδα των αναμειγμένων χημικών αντιδράσεων

$T(r,t)$ η θερμοκρασιακή κατανομή η οποία δίνεται από τη σχέση : $T(r,t)=T_o+\Delta T(r,t)$. Εδώ T_o είναι η συνολική θερμοκρασία του υποστρώματος και ΔT η θερμοκρασιακή αύξηση που οφείλεται στο laser.

Όσον αφορά τη φωτολυτική διαδικασία ενός φωτονίου, ο ρυθμός αντίδρασης που επιτυγχάνεται μέσα στο adlayer μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση :

$$W(r) = B_{ad} \frac{N_{ad}(T_o)\sigma_{ad}P}{h\nu w_o^2} e^{(-2r^2/w_o^2)} \quad [2]$$

όπου : B_{ad} : είναι σταθερή ποσότητα,

σ_{ad} : η διάσπαση της διατομής των προσροφούμενων ουσιών (dissociation cross section of the adspecies)

w_o : η ακτίνα της δέσμης του laser

P : η πραγματική ισχύς του laser

Η τιμή του N_{ad} μπορεί να μειωθεί, έχοντας υπόψη την περίπτωση της μη έκθεσης, που οφείλεται στην επιλεκτική ενεργοποίηση των δεσμών οι οποίες οδηγούν σε φωτοεκρόφηση (photodesorption). Είναι φανερό ότι εξαιτίας του μικρού αριθμού των μορίων που προσροφώνται στη στερεή επιφάνεια, το ποσό της εναπόθεσης είναι πολύ μικρό. Εξαιτίας της εκθετικής μείωσης του N_{ad} με τη θερμοκρασία, το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο, καθώς το προσπιπώμενο φως θερμαίνει το υπόστρωμα.

β) ο ρόλος των προσροφούμενων στρωμάτων μπορεί να είναι τελείως διαφορετικός στη χημική κατεργασία που οδηγείται από το laser, συγκρινόμενος με την αέρια φάση. Επειδή αυτά τα πειράματα εκτελούνται σε πιέσεις της τάξης των 10^{-2} mbar έως και 10^3 mbar, πολλαπλά μοριακά φιλμ σχηματίζονται στην κορυφή του πιο ισχυρού μονοστρώματος. Ο αριθμός των προσροφώμεων μορίων εξαρτάται από την αντοχή (strength) του δεσμού, τη θερμοκρασία και την πίεση των αερίων. Στα αέρια-στερεά συστήματα όπου η πίεση των αερίων p είναι κοντά στην πίεση ατμοποίησης p_o , η πυκνότητα τέτοιων στρωμάτων είναι παρόμοια με αυτή στη συμπυκνωμένη φάση. Μια εμπειρική εξίσωση που ταιριάζει στις ισόθερμες πολλών συστημάτων φυσικής προσρόφησης με ομοιόμορφη θερμοκρασία T είναι :

$$\theta(p,T) = \frac{cp}{\{(p_o - p)[1 + (c-1)\frac{p}{p_o}]\}} \quad [3]$$

όπου : $\theta(p,T)$ είναι το ποσό του προσροφώμενου υλικού σε σχέση με την κάλυψη ενός στρώματος. Ο συνολικός αριθμός των προσροφώμενων μορίων είναι :

$$N_a(p,T) = \theta(p,T)N_L \quad [4]$$

όπου : N_L είναι ο αριθμός των προσροφώμενων θέσεων στο υπόστρωμα.

c : είναι σταθερά εξαρτημένη από τη θερμοκρασία

Από την εξίσωση [3] είναι φανερό ότι η επιφανειακή πυκνότητα μεταβάλλεται μη γραμμικά με την πίεση. Η αλλαγή στο θ , ακόμα και για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, είναι αποτέλεσμα της σχετικά αδύνατης σύνδεσης των φυσικά προσροφώμενων στρωμάτων.

Η ακτινοβολία με το laser μπορεί ξανά να αντιδράσει με τα προσροφώμενα κομμάτια (species), όπως περιγράφηκε παραπάνω. Η κάλυψη των αντιδρώντων - και, συνεπώς, ο ρυθμός αντίδρασης - μπορεί να αλλαχθεί, αν το φως του laser επιλεκτικά προσροφήσει ένα από τα συστατικά που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση. Επιπλέον, ηλεκτρονική ή παλμική ενεργοποίηση των συστατικών της αέριας φάσης μπορεί ν'αλλάξει το συντελεστή προσκόλλησης (sticking coefficient). Η προσρόφηση μπορεί ν'αλλάξει δραματικά, ως αποτέλεσμα της μη θερμικής ενεργοποίησης του φωτός στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Εξαιτίας του μεγάλου πάχους των προσροφώμενων επιστρώσεων (adlayers) τα οποία είναι σε δυναμική ισορροπία με τα περιβάλλοντα αέρια φάση, η επίδραση τους στους ρυθμούς αντίδρασης μπορεί να γίνει σημαντική και, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, πρωτεύουσα.

6.4.2. Φαινόμενα Ενεργοποίησης της Στερεής Επιφάνειας

Πέρα από τους ρυθμούς αντίδρασης που οφείλονται στη θέρμανση του υποστρώματος, υπάρχουν και άλλα φαινόμενα τα οποία μπορούν, σε μεγάλο βαθμό, να επηρεάσουν τους ρυθμούς αντίδρασης των αερίων-στερεών διεπιφανειών. Μεταξύ αυτών είναι και τα φαινόμενα της αυτοκατάλυσης και του διαχωρισμού των φωτοηλεκτρονιακών ενώσεων (dissociative photoelectron capture). Και τα δύο φαινόμενα έχουν μελετηθεί σε σχέση με μεταλλικές εναποθέσεις. Σε ημιαγωγούς και μονωτές, η ενεργοποίηση του κενού στη ζώνη αγωγιμότητας (band gap) μπορεί να προκαλέσει μη θερμική αύξηση στους ρυθμούς της αντίδρασης.

Άλλο φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί είναι η αύξηση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σε μεταλλικές και ημιαγωγικές επιφάνειες. Ισχυρή αύξηση στα ηλεκτρικά πεδία που οφείλονται στην έκθεση του laser μπορεί να αλλάξει σημαντικά την προσρόφηση στην επιφάνεια και τη διάχυση των συστατικών στη στερεή επιφάνεια.

Όλα αυτά τα φαινόμενα απαιτούν περαιτέρω έρευνα και μελέτη, έτσι ώστε να μη φτάνουμε σε υπεραπλουστεύσεις, οι οποίες οφείλονται στην έλλειψη επαρκών στοιχείων.

6.5. Εργαλειοχάλυβας D2 ²¹

Εργαλειοχάλυβας D2 → Υπόστρωμα

Το υπό εναπόθεση υπόστρωμά μας είναι εργαλειοχάλυβας με κωδικό όνομα D2 ή A681 κατά ASTM (American Society for Testing and Materials).

Εργαλειοχάλυβες

Εργαλειοχάλυβας είναι ο χάλυβας ο οποίος χρησιμοποιείται για να φτιάξουμε εργαλεία που θα χρησιμοποιηθούν είτε για κοπή είτε για μορφοποίηση. Αυτού του τύπου οι χάλυβες υποβάλλονται κατά τη χρήση τους σε πολύ υψηλά φορτία, τα οποία μεταδίδονται πολύ γρήγορα. Τα εργαλεία θα πρέπει να αντέξουν αυτά τα φορτία για ένα μεγάλο αριθμό επαναλήψεων χωρίς να σπάσουν και χωρίς να υποστούν μεγάλη παραμόρφωση ή φθορά. Σε πολλές περιπτώσεις, μάλιστα, θα πρέπει να παράσχουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες σε συνθήκες που αναπτύσσουν υψηλές θερμοκρασίες στο ίδιο το εργαλείο. Κάθε ομάδα χαλύβων με παρόμοια σύνθεση και ιδιότητες αναγνωρίζεται από ένα κεφαλαίο γράμμα. Μέσα σε κάθε ομάδα εργαλειοχαλύβων δίνονται διάφορα κωδικά ονόματα. Οι εργαλειοχάλυβες κατασκευάζονται σύμφωνα με ορισμένα στάνταρντς, περιλαμβάνοντας αρκετές προδιαγραφές της Αμερικανικής Εταιρίας Δοκιμών και Υλικών (ASTM)

Ο εργαλειοχάλυβας D2 ανήκει στην οικογένεια των χαλύβων που έχουν προέλθει από ψυχρή κατεργασία (cold work steels), και, συγκεκριμένα, στην ομάδα D, της οποίας **το κύριο χαρακτηριστικό** είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και σε χρώμιο (1,50 έως 2,35% C και 12% Cr). Οι εργαλειοχάλυβες εξαιτίας της σύστασής του σε βανάδιο (V) και μολυβδαίνιο (Mo) διατηρούν την αντοχή τους (softening) και παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη αντοχή σε φθορά.

Τυπικές εφαρμογές της ομάδας D περιλαμβάνουν μήτρες για γέμισμα, μορφοποίηση, βαθεία κοίλανση, καθώς επίσης και μήτρες για κοπή πολυστρωματικών υλικών.

Η σύνθεση του εργαλειοχάλυβα ως προς τα διάφορα συστατικά φαίνεται στον παρακάτω πίνακα :

% σύσταση	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V
D2	1,40-1,60 max	0,60 max	0,60 max	11-13	0,30 max	0,70-1,20	1,10 max

Θερμική Κατεργασία

Ο εργαλειοχάλυβας D2 δεν απαιτεί εξομάλυνση (normalizing), ενώ η ανόπτησή του (annealing) γίνεται στους 870-900 °C (870°C για τα μικρότερα κομμάτια και 900 °C για τα μεγαλύτερα) δίνοντάς μας σκληρότητα 217-255 στην κλίμακα Brinell (HB). Ο μέγιστος βαθμός ψύξης είναι 22 °C/h.

Για την ισχυροποίηση του εργαλειοχάλυβα (hardening) ο ρυθμός της θέρμανσης απαιτείται να είναι πολύ αργός. Η θερμοκρασία προθέρμανσης πρέπει να είναι 815°C, ενώ η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης 980-1025°C. Σ' αυτήν τη θερμοκρασία θα πρέπει να παραμείνει για 15 - 45 min και αμέσως μετά να ψυχθεί στον αέρα. Η επαναφορά (tempering) θα πρέπει να γίνει στους 205-540°C.

Όσον αφορά το D2 μετά τη διαδικασία της σκλήρυνσης (hardening), έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής :

- η επεξεργασιμότητά του είναι μικρή,
- η δυσθραυστότητά του (toughness) επίσης μικρή
- η αντοχή σε εξασθένηση (softening) είναι υψηλή
- η αντοχή σε φθορά (wear) είναι εξαιρετικά υψηλή
- η σκληρότητά του (hardness) κυμαίνεται στο 54-61 της κλίμακας Rockwell (HRC).

Γενικά, η ικανότητα του εργαλειοχάλυβα να αντιστέκεται σε εφαρμογές υψηλών φορτίων χωρίς να υποστεί θραύση αυξάνεται όσο μειώνεται η σκληρότητά του.

6.6. TiC

Καρβίδιο του Τιτανίου (TiC) → Εναπόθεση

Η επιτυχία αυτού του καρβιδίου ως υλικού επίστρωσης βασίζεται στην αποδεδειγμένη του ικανότητα να επεκτείνει τη διάρκεια ζωής των χαλύβων και των χυτοσιδήρων κατά δύο ή και τρεις φορές. Αυτό επιτυγχάνεται με την ελάττωση της φθοράς κατά την κατεργασία και ειδικότερα σε υψηλές ταχύτητες κοπής.

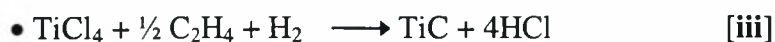
Το TiC έχει μία σχετική σκληρότητα της τάξης των 3000 στην κλίμακα Vickers (HV) και προσφέρει την καλύτερη προστασία κατά της φθοράς τριβής (abrasive wear). Αυξανόμενης όμως της θερμοκρασίας η σκληρότητά του πέφτει πολύ γρήγορα.²² Το μεγαλύτερο μειονέκτημα του TiC στην επεξεργασία του (machining) είναι η ευθραυστότητά του (brittleness), καθώς και η χαμηλή του αντοχή. Οι κυριότερες μηχανικές ιδιότητες του TiC φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ δίπλα του παρατίθενται οι μηχανικές ιδιότητες του εργαλειοχάλυβα D2.

Ιδιότητες	TiC ²³	D2 ²⁴ (200°C)
πυκνότητα (gr/cm ³)	4,9	7,65
θερμική αγωγιμότητα (W/m*°K)	35	21
συντελεστής θερμικής διαστολής (μm/m*°C)	8	10.3
σκληρότητα (HV)	3000	750
μέτρο ελαστικότητας (GPa)	430	193
όριο διαρροής (MPa)	-	2200
λόγος Poisson	0,19	0,33
σημείο τήξης (°C)	3100	1500

Πίνακας 1

Σχηματισμός TiC (συστατικά αέρια)

Το TiC για να σχηματισθεί απαιτεί τη συγκέντρωση αερίων τα οποία ενεργοποιούμενα από τη θερμότητα που μας παρέχει το Laser, αντιδρούν και σχηματίζουν το ζητούμενο καρβίδιο. Ο σχηματισμός του TiC μπορεί να προέλθει από περισσότερες από μία χημικές αντιδράσεις, δίνοντάς μας, έτσι, αρκετές εναλλακτικές λύσεις. Συγκεκριμένα, TiC μπορεί να προκύψει από τις παρακάτω αντιδράσεις:





Για να γίνει εφικτή κάποια από τις παραπάνω αντιδράσεις με τη συγκεκριμένη φορά (από τα αριστερά προς τα δεξιά) θα πρέπει να εξετάσουμε τον παράγοντα της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Μόνον όταν ικανοποιείται αυτός ο παράγοντας, είναι δυνατή η επίτευξη της αντίδρασής μας. Η μελέτη του παράγοντα αυτού μπορεί να συνοδευτεί με την εξίσωση του Arrhenius - της εξίσωσης που υποδηλώνει την ταχύτητα της αντίδρασης και επιτρέπει να υπολογίσουμε πόσο σύντομα μπορεί να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση.

Επειδή η ταχύτητα αντίδρασης επηρεάζεται από δύο κύριους παράγοντες -θερμοκρασία και ενέργεια ενεργοποίησης- μπορούμε δοκιμάζοντας να τους μεταβάλλουμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα.

Η θερμοκρασία αντίδρασης για το σχηματισμό του καρβιδίου ποικίλλει από εργασία σε εργασία. Έτσι, υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι έχουν υπολογίσει θερμοκρασία αντίδρασης τους 2000K^{25} και άλλοι τους 1173K^{26} . Η διαφορά αυτή οφείλεται είτε στον τύπο του Laser είτε στη διαφορετική χρησιμοποίηση αντιδρώντων είτε σε άλλους παράγοντες. Αυτό που αποτελεί κοινή διαπίστωση είναι ο σημαντικός ρόλος της θερμοκρασίας του υποστρώματος, ιδιαίτερα στο ρυθμό ανάπτυξης της εναπόθεσης.

7. Υπολογιστική και Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα ενότητα αναλύουμε το σύνολο των υπολογισμών και πειραμάτων. Στο Εργαστήριο των Υλικών πραγματοποιήθηκαν :

- υπολογισμοί, όπου με τη βοήθεια του H/Y και του θερμοδυναμικού προγράμματος Thermocalc υπολογίστηκαν τα θερμοδυναμικά δεδομένα κάποιων αντιδράσεων και τα διαγράμματα φάσεων τους
- πειράματα θερμικής κατεργασίας, κατά τα οποία αναλύθηκε το υπό μελέτη υπόστρωμά μας, αφού πρώτα υποβλήθηκε σε θερμικούς κύκλους που αποσκοπούσαν να το κάνουν να πλησιάσει την πραγματική συμπεριφορά του όταν χτυπηθεί από το laser.

7.1. Thermocalc

Γνωριμία με το Πρόγραμμα

Το Thermocalc είναι μία τράπεζα πληροφοριών για την ανόργανη χημεία και τη μεταλλουργία. Ο κυριότερος σκοπός της είναι η χρησιμοποίηση της SGTE σε εφαρμογές τόσο της επιστήμης όσο και της βιομηχανίας. Η SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) είναι μια γενική θερμοδυναμική βάση η οποία περιγράφει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των στερεών και των φάσεων με μεταβλητή σύνθεση για θερμοκρασίες από 298,15 K μέχρι εκείνη τη θερμοκρασία όπου μόνο η αέρια κατάσταση είναι σταθερή. Με το Thermocalc μπορεί ο καθένας εύκολα να υπολογίσει θερμοδυναμικά δεδομένα για στερεά ή για αντιδράσεις ή να υπολογίσει σύνθετα ισοζύγια για χημικά και μεταλλουργικά συστήματα²⁷

Στη συγκεκριμένη μας εργασία η χρήση του προγράμματος αποδείχθηκε αναγκαία αφού με τη βοήθειά του μπορέσαμε εύκολα και χωρίς την ανάγκη της πειραματικής διάταξης να εξηγήσουμε, εν μέρει, τη συμπεριφορά της αντίδρασής μας κάτω από συγκεκριμένες μεταβολές. Μέσα από το πρόγραμμα του Thermocalc προσπαθήσαμε να κάνουμε μια προσομοίωση της διεργασίας των αντιδράσεων που σχηματίζουν το TiC.

Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί και Διαγράμματα με τη βοήθεια του Thermocalc

Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ισοζυγίων και το σχεδιασμό των αντίστοιχων διαγραμμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος ακολουθούνται τα εξής 7 βήματα.

- επιλέγεται η αρχική αντίδραση σχηματισμού του TiC.
- επιλέγονται οι αρχικές συνθήκες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης (πίεση, θερμοκρασία, συνολικός αριθμός mole, αναλογία mole ανά αντιδρών στοιχείο).

- εκτελούνται θερμοδυναμικοί υπολογισμοί
- μεταβάλλονται οι αρχικές συνθήκες και πραγματοποιούνται νέοι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί
- δημιουργούνται διαγράμματα για την κάθε μεταβολή των συνθηκών
- συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αλλαγή των συνθηκών
- βγαίνουν συμπεράσματα για τις ακριβείς συνθήκες στις οποίες έχουμε σχηματισμό TiC

Παράδειγμα Υπολογισμού και Δημιουργίας Διαγράμματος μιας Θερμοδυναμικής Ισορροπίας με τη χρήση του Thermocalc

1. ορίζουμε τα αντιδρώντα στοιχεία π.χ. Ag, Cl, Ti, H, C
2. αντλούμε τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα παραπάνω στοιχεία από μία βάση δεδομένων π.χ. SUB94
3. δίνουμε στο πρόγραμμα τις αντιδρώσες ενώσεις και την αναλογία τους σε mole
4. ορίζουμε την πίεση, τη θερμοκρασία και το συνολικό αριθμό mole
5. ζητάμε να μας υπολογίσει το θερμοδυναμικό ισοζύγιο για ένα συγκεκριμένο σημείο
6. δημιουργούμε ένα διάγραμμα θερμοδυναμικής ισορροπίας για την περιοχή που εμείς επιθυμούμε

7.1.1. Έλεγχος Δυνατότητας Ενεργοποίησης του συνόλου των αντιδρασεών μας με τη χρήση του Thermocalc

Με το Thermocalc μάς δίνεται η δυνατότητα να ελέγξουμε τη θερμοδυναμική ικανότητα ενεργοποίησης μιας αντίδρασης (και όχι την κινητική της). Εισάγουμε δηλαδή την αντίδραση (αντιδρώντα και προϊόντα) και ζητάμε από το πρόγραμμα να υπολογίσει σ'ένα οριζόμενο από εμάς θερμοκρασιακό εύρος την τιμή της ενέργειας του Gibbs.

Γνωρίζουμε ότι αν η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) είναι αρνητική, η αντίδραση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, τουλάχιστον θερμοδυναμικά.

Και για τις πέντε (5) αντιδράσεις μας υπολογίστηκαν τα παρακάτω μεγέθη :

1. διαφορά ειδικής θερμότητας ΔC_p ,
2. διαφορά ενθαλπίας ΔH ,
3. διαφορά εντροπίας ΔS

Με βάση αυτά τα μεγέθη, εξήχθη η ελεύθερη ενέργεια ΔG .

Τα αποτελέσματα αυτών των μεγεθών εμφανίζονται στους πίνακες 2-5 (σελ. 33-35), στις επιμέρους γραφικές παραστάσεις των μεγεθών (παράρτημα, σελ.4-11) και στη συγκριτική γραφική παράσταση T-ΔG (παράρτημα, σελ.12).

Πίνακας 2 : Αποτελέσματα Θερμοδυναμικών Υπολογισμών

για την αντίδραση i : $TiCl_4 + CCl_4 + 4H_2 \Rightarrow TiC + 8HCl$

$TiCl_4 + CCl_4 + 4H_2 \Rightarrow TiC + 8HCl$				
T	ΔCp	ΔH	ΔS	ΔG
(K)	(Joule/K)	(Joule)	(Joule/K)	(Joule)
298,15	-1,2955E+02	7,0834E+03	5,3052E+02	-1,5109E+05
300	-1,2951E+02	6,8438E+03	5,2972E+02	-1,5207E+05
310	-1,2926E+02	5,5499E+03	5,2547E+02	-1,5735E+05
320	-1,2900E+02	4,2586E+03	5,2137E+02	-1,6258E+05
330	-1,2872E+02	2,9700E+03	5,1741E+02	-1,6778E+05
340	-1,2843E+02	1,6843E+03	5,1357E+02	-1,7293E+05
350	-1,2813E+02	4,0151E+02	5,0985E+02	-1,7805E+05
360	-1,2782E+02	-8,7823E+02	5,0625E+02	-1,8313E+05
370	-1,2751E+02	-2,1549E+03	5,0275E+02	-1,8817E+05
380	-1,2720E+02	-3,4285E+03	4,9935E+02	-1,9318E+05
390	-1,2689E+02	-4,6989E+03	4,9605E+02	-1,9816E+05
400	-1,2658E+02	-5,9663E+03	4,9284E+02	-2,0310E+05
410	-1,2627E+02	-7,2306E+03	4,8972E+02	-2,0802E+05
420	-1,2597E+02	-8,4918E+03	4,8668E+02	-2,1290E+05
430	-1,2567E+02	-9,7500E+03	4,8372E+02	-2,1775E+05
440	-1,2538E+02	-1,1005E+04	4,8084E+02	-2,2257E+05
450	-1,2509E+02	-1,2258E+04	4,7802E+02	-2,2737E+05
460	-1,2482E+02	-1,3507E+04	4,7528E+02	-2,3213E+05
470	-1,2454E+02	-1,4754E+04	4,7259E+02	-2,3887E+05
480	-1,2428E+02	-1,5998E+04	4,6998E+02	-2,4159E+05
490	-1,2403E+02	-1,7240E+04	4,6742E+02	-2,4627E+05

Πίνακας 3 : Αποτελέσματα Θερμοδυναμικών Υπολογισμών
για την αντίδραση ii: $TiCl_4 + CH_4 \Rightarrow TiC + 4HCl$

$TiCl_4 + CH_4 \Rightarrow TiC + 4HCl$				
T	ΔC_p	ΔH	ΔS	ΔG
(K)	(Joule/K)	(Joule)	(Joule/K)	(Joule)
298,15	-3,4689E+01	3,2292E+05	3,3577E+02	2,2281E+05
300	-3,4613E+01	3,2285E+05	3,3556E+02	2,2219E+05
400	-3,2758E+01	3,1952E+05	3,2594E+02	1,8914E+05
500	-3,3575E+01	3,1622E+05	3,1858E+02	1,5693E+05
600	-3,6019E+01	3,1275E+05	3,1226E+02	1,2539E+05
700	-3,8939E+01	3,0900E+05	3,0649E+02	9,4455E+04
800	-4,1547E+01	3,0497E+05	3,0112E+02	6,4078E+04
900	-4,3463E+01	3,0072E+05	2,9611E+02	3,4219E+04
1000	-4,5163E+01	2,9629E+05	2,9144E+02	4,8442E+03
1100	-4,6650E+01	2,9169E+05	2,8706E+02	-2,4079E+04
1200	-4,7735E+01	2,8697E+05	2,8296E+02	-5,2578E+04
1300	-4,8489E+01	2,8216E+05	2,7910E+02	-8,0678E+04
1400	-4,8959E+01	2,7728E+05	2,7549E+02	-1,0841E+05
1500	-4,9255E+01	2,7237E+05	2,7210E+02	-1,3578E+05
1600	-4,9367E+01	2,6744E+05	2,6892E+02	-1,6283E+05
1700	-4,9326E+01	2,6255E+05	2,6593E+02	-1,8957E+05
1800	-4,9157E+01	2,5757E+05	2,6311E+02	-2,1602E+05
1900	-4,8878E+01	2,5267E+05	2,6046E+02	-2,4220E+05

Πίνακας 4 : Αποτελέσματα Θερμοδυναμικών Υπολογισμών
για την αντίδραση iii: $TiCl_4 + \frac{1}{2} C_2H_4 + H_2 \Rightarrow TiC + 4HCl$

$TiCl_4 + \frac{1}{2} C_2H_4 + H_2 \Rightarrow TiC + 4HCl$				
T	ΔC_p	ΔH	ΔS	ΔG
(K)	(Joule/K)	(Joule)	(Joule/K)	(Joule)
298,15	-9,8543E+01	4,4424E+05	5,6371E+02	2,7617E+05
300	-9,8467E+01	4,4405E+05	5,6310E+02	2,7512E+05
400	-9,5593E+01	4,3437E+05	5,3522E+02	2,2028E+05
500	-9,4824E+01	4,2487E+05	5,1401E+02	1,6786E+05
600	-9,5962E+01	4,1534E+05	4,9665E+02	1,1735E+05
700	-9,7425E+01	4,0567E+05	4,8174E+02	6,8449E+04
800	-9,8088E+01	3,9588E+05	4,6868E+02	2,0942E+04
900	-9,7603E+01	3,8610E+05	4,5715E+02	-2,5338E+04
1000	-9,7143E+01	3,7636E+05	4,4689E+02	-7,0531E+04
1100	-9,6442E+01	3,6668E+05	4,3767E+02	-1,1475E+05
1200	-9,5567E+01	3,5708E+05	4,2931E+02	-1,5809E+05
1300	-9,4411E+01	3,4758E+05	4,2171E+02	-2,0064E+05
1400	-9,3060E+01	3,3820E+05	4,1476E+02	-2,4246E+05
1500	-9,1502E+01	3,2897E+05	4,0839E+02	-2,8361E+05
1600	-8,9720E+01	3,1991E+05	4,0254E+02	-3,2415E+05
1700	-8,7784E+01	3,1103E+05	3,9716E+02	-3,6413E+05
1800	-8,5746E+01	3,0236E+05	3,9220E+02	-4,0360E+05
1900	-8,3644E+01	2,9389E+05	3,8762E+02	-4,4258E+05

Πίνακας 5 : Αποτελέσματα Θερμοδυναμικών Υπολογισμών

για την αντίδραση iv : $Ti+CH_4 \Rightarrow TiC+2H_2$

$Ti+CH_4 \Rightarrow TiC+2H_2$				
T	ΔC_p	ΔH	ΔS	ΔG
(K)	(Joule/K)	(Joule)	(Joule/K)	(Joule)
298,15	3,0638E+01	-1,0950E+05	6,8393E+01	-1,2989E+05
300	3,0705E+01	-1,0944E+05	6,8582E+01	-1,3001E+05
400	3,1537E+01	-1,0629E+05	7,7641E+01	-1,3734E+05
500	2,9032E+01	-1,0324E+05	8,4454E+01	-1,4547E+05
600	2,4525E+01	-1,0055E+05	8,9374E+01	-1,5417E+05
700	1,9268E+01	-9,8357E+04	9,2762E+01	-1,6329E+05
800	1,4091E+01	-9,6691E+04	9,4994E+01	-1,7269E+05
900	9,3160E+00	-9,5525E+04	9,6373E+01	-1,8226E+05
1000	5,0068E+00	-9,4814E+04	9,7126E+01	-1,9194E+05
1100	1,0535E+00	-9,4518E+04	9,7412E+01	-2,0167E+05
1200	3,0254E+00	-9,8520E+04	9,3945E+01	-2,1125E+05
1300	6,3081E-01	-9,8339E+04	9,4091E+01	-2,2066E+05
1400	-1,5133E+00	-9,8385E+04	9,4057E+01	-2,3007E+05
1500	-3,5280E+00	-9,8639E+04	9,3883E+01	-2,3946E+05
1600	-5,4080E+00	-9,9086E+04	9,3595E+01	-2,4884E+05
1700	-7,1909E+00	-9,9717E+04	9,3212E+01	-2,5818E+05
1800	-8,9041E+00	-1,0052E+05	9,2754E+01	-2,6748E+05
1900	-1,0568E+01	-1,0150E+05	9,2227E+01	-2,7673E+05
2000	-1,9688E+01	-1,1725E+05	8,4117E+01	-2,8549E+05

Παρατηρώντας τους πίνακες 2-5 και ειδικότερα τη διαφορά της ελεύθερης ενθαλπίας (ΔH) και της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) σχηματίζουμε τον παρακάτω πίνακα :

Αντίδραση No	ΔH	Θερμοκρασία Ενεργοποίησης ($\Delta G < 0$)
i	Ενδόθερμη ($\Delta H < 0$) για $T < 355^\circ K$	για όλα τα T
	Εξώθερμη ($\Delta H > 0$) για $T > 355^\circ K$	
ii	Ενδόθερμη	για $T > 1050^\circ K$
iii	Ενδόθερμη	για $T > 1050^\circ K$
iv	Ενδόθερμη	για $T > 850^\circ K$
v	Εξώθερμη	για όλα τα T

Πίνακας 6

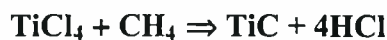
7.1.2. Υπολογισμοί Θερμοδυναμικής Ισορροπίας για την Αντίδραση ii

Στην παρούσα ενότητα θα εξηγήσουμε τα πειράματα που έγιναν για να μελετήσουμε τη θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης σχηματισμού του TiC. Η εργασία δεν εξαντλεί το σύνολο των αντιδράσεων που σχηματίζουν TiC (σύνολο 4). Κάνει εφαρμογή σε μία "δείγνοντας"

το δρόμο για τις άλλες 3. Στο επόμενο κεφάλαιο (κεφ. 8, σελ. 43) θα προχωρήσουμε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτά

Να τονίσουμε ότι για την επίλυση του προβλήματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας, κατά την οποία προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος που ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια, ενώ ταυτόχρονα ικανοποιούν τη συνθήκη διατήρησης της μάζας.

Σε πρώτη φάση εκτελέσαμε, με τη βοήθεια του Thermocalc, θερμοδυναμικό ισοζύγιο της αντίδρασης ii :



για τις θερμοκρασίες των 500, 700, 900 και 1100 °C, (παράρτημα, σελ. 13,29,45,61), παρουσία των αερίων Ar και H. (Η παρουσία του H φαίνεται να απομακρύνει τα χλωρίδια που δημιουργούνται στην εναπόθεση εξαιτίας του TiCl₄ και να μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστοιχης αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά το Ar αποτελεί το αέριο μεταφοράς του TiCl₄ μέσα στον αντιδραστήρα μας)

Σ'όλες τις θερμοκρασίες τα δεδομένα μας τηρήθηκαν αρχικά σταθερά και ήταν τα ακόλουθα:

$$p=1\text{bar}, x(\text{Ar})=0,7, x(\text{Cl}_4\text{Ti}_1)=0,05, x(\text{C}_1\text{H}_4)=0,05, x(\text{H})=0,01$$

(τα αρχικά δεδομένα προέρχονται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς αντίστοιχων πειραμάτων εναπόθεσης). Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της διαδικασίας Mapping του Thermocalc, για την κάθε θερμοκρασία, δημιουργήθηκε γραφική παράσταση σχηματισμού των φάσεων της αντίδρασης για μεταβολή των αερίων παραγόντων TiCl₄ και CH₄.

Σε δεύτερη φάση μεταβάλαμε το μοριακό κλάσμα του H και για τις τέσσερις θερμοκρασίες. Έτσι, το H πήρε τις τιμές 0,04/0,07/0,1/0,13/0,16/0,19 και 0,22. Αντίστοιχα εκτελέσαμε τα θερμοδυναμικά ισοζύγια και πήραμε τα αντίστοιχα διαγράμματα (παράρτημα, σελ. 13-76).

Σε τρίτη φάση μεταβάλαμε την πίεση εισαγωγής των αερίων της αντίδρασης (p=0,5 bar), για το σύνολο των θερμοκρασιών αλλά μόνο για τα μοριακά κλάσματα του υδρογόνου 0,4 και 0,16. Σ'αυτή την περίπτωση εκτελέστηκαν μόνο θερμοδυναμικά ισοζύγια (παράρτημα, σελ. 77-85)

7.2. Θερμική Κατεργασία του D2

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα με σκοπό:

- να προσομοιωθεί η θέρμανση της επιφάνειας του εργαλειοχάλυβα από το laser. Συγκεκριμένα, η θέρμανση των δοκιμίων στο φούρνο για τη θερμοκρασιακή κλίμακα των 500-1100 °C για τους χρόνους 1,5 και 10 min προσπαθεί να προσομοιώσει το χτύπημα της δέσμης του laser πάνω στην επιφάνεια του εργαλειοχάλυβα για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Βέβαια, η θέρμανση στο φούρνο επιδρά σε όλο το δοκίμιο, επηρεάζοντας τόσο το εξωτερικό όσο και το

εσωτερικό του, σε αντίθεση με το laser, το οποίο επιδρά μόνο στην πάνω επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό, όμως, που πετυχαίνουμε με την πειραματική μας διάταξη είναι να μελετήσουμε τη δομή που θα σχηματισθεί.

- να μελετηθεί η τυχόν ή όχι υποβάθμιση του υποστρώματος

Σύμφωνα με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, οι αντιδράσεις σχηματισμού του TiC απαιτούν θερμοκρασίες της τάξης των 1000 °C. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία επαναφοράς του χάλυβα είναι 500 °C, είναι πολύ πιθανό να έχουμε μείωση της σκληρότητας του.

Πειραματική Διαδικασία

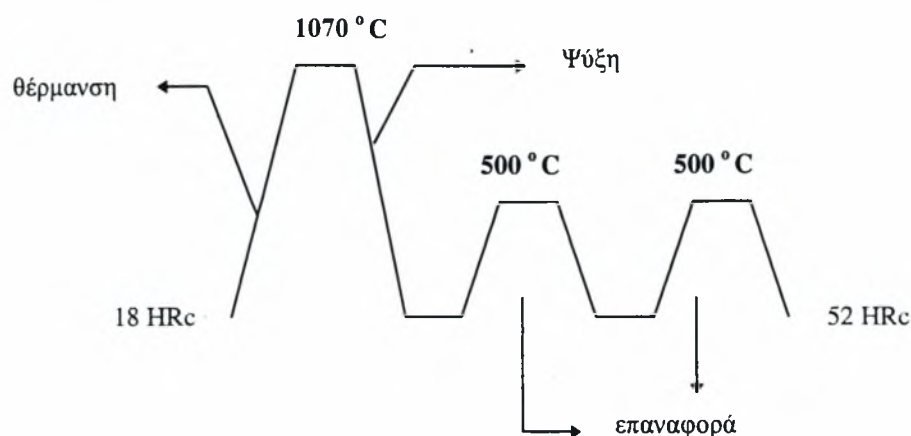
Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μας πάρθηκαν δοκίμια από ανοπτημένο εργαλειοχάλυβα, ωστενιτοποιήθηκαν και, στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε θερμικούς κύκλους για τρεις διαφορετικούς χρόνους μέσα στους ειδικούς φούρνους.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε εργαλειοχάλυβας D2 προερχόμενος από τη διαδικασία της ανόπτησης. Η σκληρότητά του είχε την τιμή 18 της κλίμακας Rockwell C (HRC). Προχωρήσαμε στην ωστενιτοποίησή του και την επαναφορά του ως εξής :

- θέρμανσή του στους 1070 °C για 1 ώρα
- βαφή σε λάδι
- επαναφορά στους 500° C, ψύξη στον αέρα, επαναφορά πάλι στους 500° C και ψύξη στον αέρα

Με το τέλος της διαδικασίας η σκληρότητα μετρήθηκε και είχε τιμή 52 HRC.

Σχηματικά η θερμική κατεργασία του εργαλειοχάλυβα είναι η εξής :



Σχήμα 4

Από τα 28 δοκίμια τα 25 εισήχθησαν σε ήδη προθερμασμένους φούρνους στους 500, 600, 700, 800, 900, 1000 και 1100 °C. Καθένα από τα δοκίμια εισάχθηκε σε μία και μόνο από τις παραπάνω θερμοκρασίες και για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα -1,5 ή 10 min. Τα

υπόλοιπα 3 δοκίμια χρησιμοποιήθηκαν ως σημείο αναφοράς και σύγκρισης. Ο παρακάτω πίνακας περιέχει το σύνολο των δοκιμών, τις θερμοκρασίες στις οποίες εισήχθησαν, καθώς, επίσης, και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους.

a/a	Κωδικός Δοκιμίου	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)	Πλάτος X Μήκος Δοκιμίου (mm)	Πάχος Δοκιμίου (mm)
1	1_1	500	1	11,5X10,8	4
2	1_5	500	5	10,7X11	4,2
3	1_10	500	10	10,7X12	4
4	2_1	600	1	11X10,7	5,3
5	2_5	600	5	10,9X11,7	4,1
6	2_10	600	10	10,5X12,2	6,3
7	3_1	700	1	10,1X11,6	6,4
8	3_5	700	5	10,8X11,4	4,5
9	3_10	700	10	10,7X10	5,3
10	4_1	800	1	12,2X11,5	3,85
11	4_5	800	5	11,5X11,7	4,5
12	4_5	800	5	10,8X11,4	4,4
13	4_10	800	10	10,7X11,4	3,8
14	5_1	900	1	11,4X10,5	5
15	5_5	900	5	11,8X11,7	4,9
16	5_5	900	5	11X10,8	4,4
17	5_10	900	10	12X11	4,6
18	6_1	1000	1	12,4X11,3	6
19	6_5	1000	5	11X12	5
20	6_5	1000	5	11,1X11,6	4,4
21	6_10	1000	10	12,1X11,2	6
22	7_1	1100	1	10,8X11	4,5
23	7_5	1100	5	11,1X12,4	5,6
24	7_5	1100	5	11,7X11,7	3,9
25	7_10	1100	10	11X10,9	6,1

Πίνακας 7

Τα δοκίμια στη συνέχεια εγκιβωτίστηκαν σε βακελίτη, λειάνθηκαν, στυλβώθηκαν και προσβλήθηκαν χημικά με Nital 5%, έτσι ώστε να μπορέσουμε να δούμε τη μικροδομή τους στο μικροσκόπιο. Ακολούθησε φωτογράφιση της μικροδομής του εργαλειοχάλυβα (βλέπε παράρτημα) και σκληρομέτρηση.

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζεται η παρατηρηθείσα μέση σκληρότητα του εργαλειοχάλυβα για τους τρεις συγκεκριμένους χρόνους παραμονής των δοκιμίων (1, 5, 10 min) στις θερμοκρασίες των 500-1100 °C.

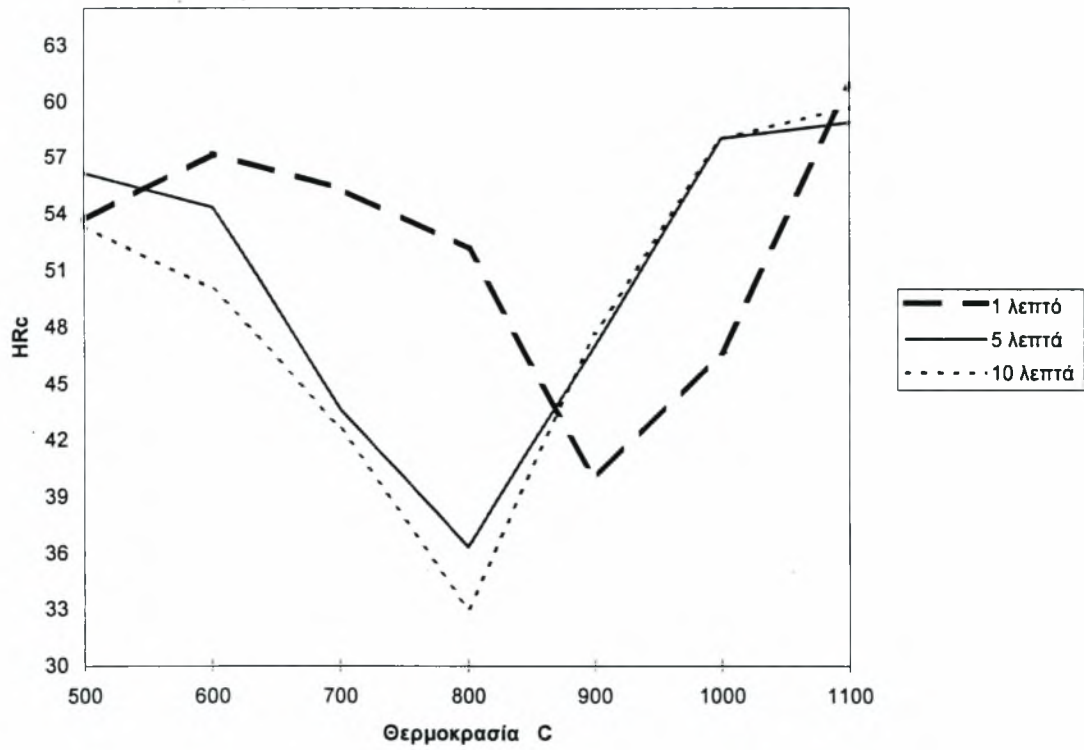
		Δοκίμια 1min			Μέσος Όρος (HRc)
Κωδικός	Θερμοκρασία C	1η μέτρηση	2η μέτρηση	3η μέτρηση	
1 1	500	48	56	57	53,7
2 1	600	56	57,5	58	57,2
3 1	700	51,5	57	57,5	55,3
4 1	800	50,5	53	53	52,2
5 1	900	38	40,5	41,5	40,0
6 1	1000	43	48	49	46,7
7 1	1100	60	61	61,5	60,8

		Δοκίμια 5 min			Μέσος Όρος (HRc)
Κωδικός	Θερμοκρασία C	1η μέτρηση	2η μέτρηση	3η μέτρηση	
1 5	500	54,5	57	57	56,2
2 5	600	49	56	58	54,3
3 5	700	43	44	44	43,7
4 5	800	33	37	39	36,3
5 5	900	45	48	48	47,0
6 5	1000	56,5	58	58	58,0
7 5	1100	54	61,5	61	58,8

		Δοκίμια 10 min			Μέσος Όρος (HRc)
Κωδικός	Θερμοκρασία C	1η μέτρηση	2η μέτρηση	3η μέτρηση	
1 10	500	47	56	57	53,3
2 10	600	45	52	53	50,0
3 10	700	39	44	45	42,7
4 10	800	31,5	33,5	34	33,0
5 10	900	44	49	50	47,7
6 10	1000	55	57	56,5	58,0
7 10	1100	58,5	60	60,5	59,7

Πίνακας 8: Μέσος όρος σκληρότητας του εργαλειοχάλυβα για τους τρεις χρόνους παραμονής του στο φούρνο

Αμέσως μετά ακολουθεί γραφική παράσταση στην οποία γίνεται σύγκριση της σκληρότητας των δοκιμίων για τους τρεις χρόνους παραμονής αυτών στο φούρνο και για την προαναφερθείσα κλίμακα θερμοκρασιών.



Οι παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα σχετικά με την επιρροή της διαφορετικής θερμοκρασίας στη δομή του εργαλειοχάλυβα αναλύονται διεξοδικά στο κεφάλαιο 8.3 (σελ. 44).

8. Αποτελέσματα

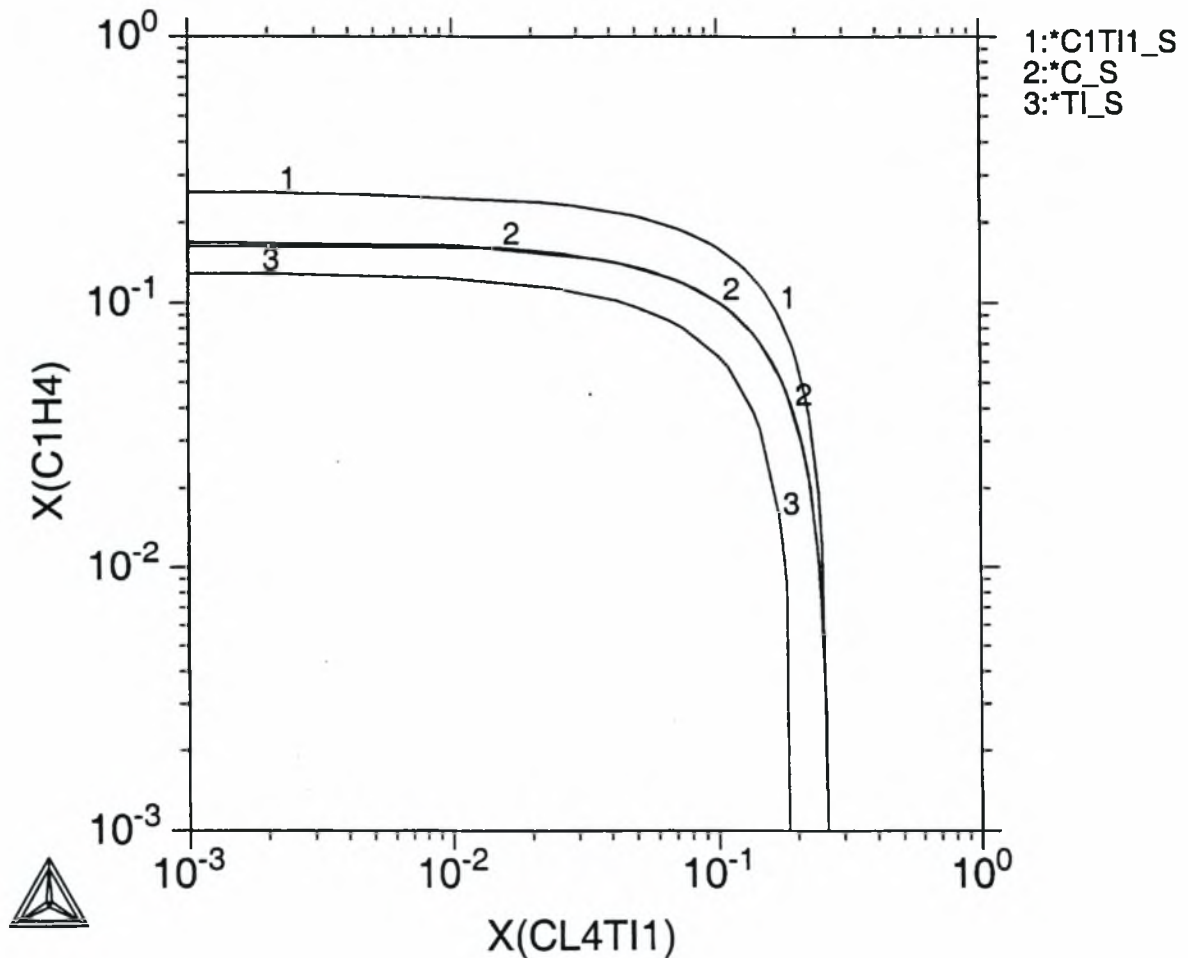
Στο προτελευταίο κεφάλαιο της εργασίας μας ασχολούμαστε με την ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς και τα πειράματα. Έτσι, λοιπόν, παραθέτουμε τα αποτελέσματα από τα ισοζύγια και τις γραφικές παραστάσεις του ThermoCalc, ενώ επίσης κάνουμε κριτική της επιφάνειας του εργαλειοχάλυβα αμέσως μετά την έκθεσή του στη δέσμη του laser.

8.1. Επεξήγηση των διαγραμμάτων από το ThermoCalc

Στην ενότητα αυτή θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε τις γραφικές παραστάσεις του ThermoCalc. Για την καλύτερη κατανόηση παραθέτουμε μια τυχαία γραφική παράσταση όπου:

$$T = 500^{\circ}\text{C}, x(\text{H}) = 0.04$$

THERMO-CALC (98.06.18:01.59) :500 *C, x(h)=.04



Σ' αυτήν διακρίνουμε τους άξονες X & Y, στους οποίους αντιστοιχούν τα μοριακά κλάσματα των ενώσεων TiCl₄ και CH₄ αντίστοιχα. Η μεταβολή του μοριακού κλάσματος των δύο παραπάνω ενώσεων -επιτυγχάνεται με την εντολή mapping- δίνει τις αριθμημένες γραμμές της γραφικής παράστασης. Κάθε αριθμημένη γραμμή αντιστοιχεί σε μια φάση, το όνομα της οποίας υποδηλώνεται στο δεξιό πάνω άκρο. Οι αριθμημένες γραμμές αποτελούν την αρχή δημιουργίας κάθε φάσης. Κάθε φάση επεκτείνεται όχι μόνο αριστερά ή και δεξιά, αλλά και προς τα πάνω ή προς τα κάτω. Μεταξύ λοιπόν δύο γραμμών μπορεί να συνυπάρχουν περισσότερες από μια φάσεις (βλέπε παράδειγμα). Το ποια φάση υπάρχει βρίσκεται εύκολα, αρκεί στο συγκεκριμένο σημείο να πραγματοποιηθεί ένα θερμοδυναμικό ισοζύγιο.

Στο παράδειγμά μας εκτελέσαμε θερμοδυναμικό ισοζύγιο για τα εξής τέσσερα σημεία (βλ. γραφική παράσταση, σελ. 43)

Σημείο	x (TiCl ₄)	x (CH ₄)
i	8E-2	5E-2
ii	8E-2	8E-2
iii	1E-1	1.5E-1
iv	1E-1	3E-1

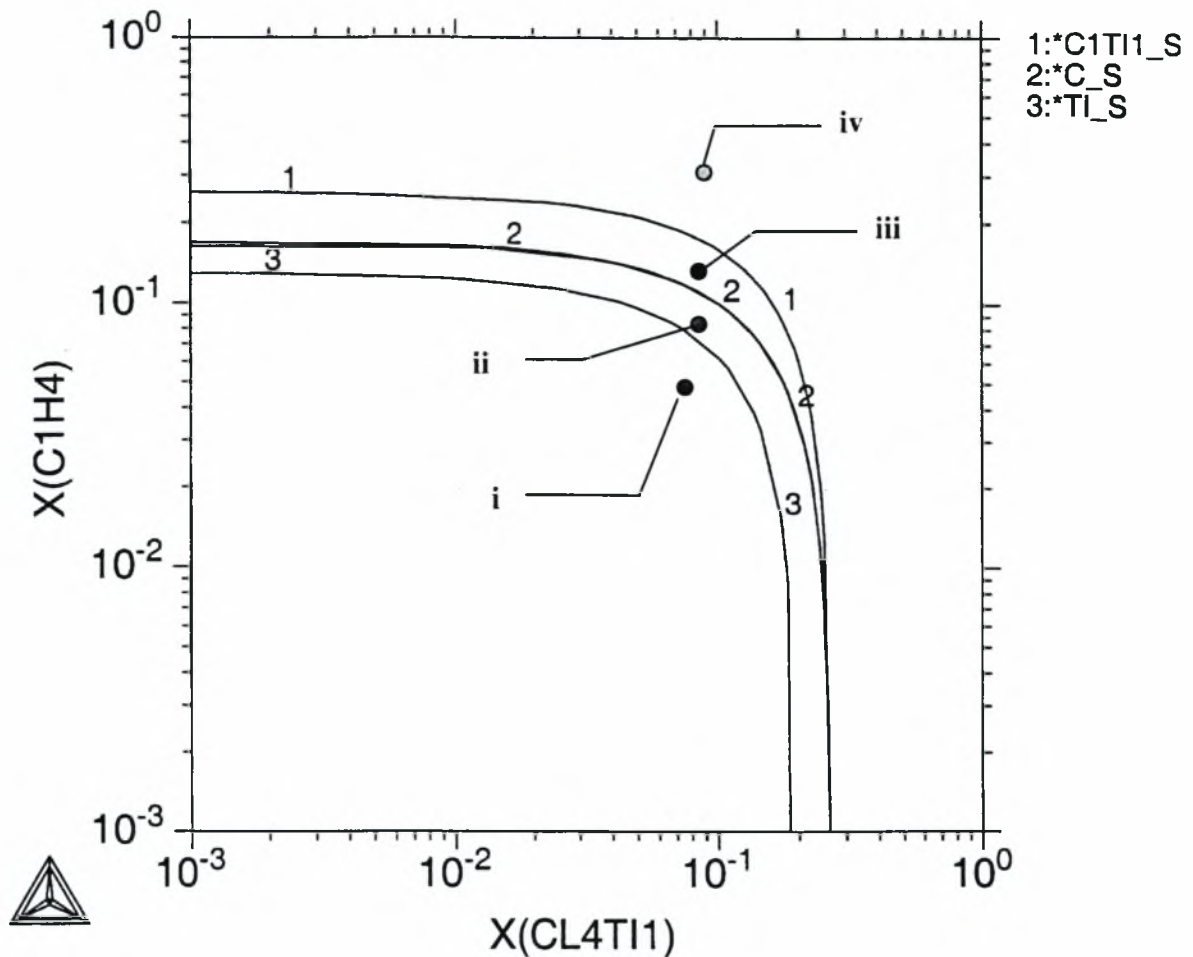
Τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ισορροπίας έδωσαν τις εξής φάσεις :

Σημείο	Φάσεις
i	TiC, Ti
ii	TiC
iii	TiC, C
iv	C

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το σύνολο των γραφικών παραστάσεων.

Σε όλες τις γραφικές παραστάσεις το TiC σχηματίζεται στην περιοχή μεταξύ των αριθμημένων γραμμών 2 και 3. Αριστερά αυτής της περιοχής έχουμε την εμφάνιση Ti και TiC ή μόνο Ti ενώ δεξιά αυτής TiC και C ή μόνο C.

THERMO-CALC (98.06.18:01.59) :500 *C, x(h)=.04



8.2. Αποτελέσματα Υπολογισμών Θερμοδυναμικής Ισορροπίας από το Thermocalc

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν αφορούν την αντίδραση ii και έγιναν για τα δεδομένα που αναφέρονται στη σελίδα 41 για τις θερμοκρασίες των 500, 700, 900 και 1100 °C.

Η προσεκτική παρατήρηση των στοιχείων αλλά και των γραφικών παραστάσεων δείχνει ότι για το σύνολο των θερμοκρασιών η αύξηση του μοριακού κλάσματος του H προκαλεί μετατόπιση των γραφικών παραστάσεων προς τα αριστερά του άξονα X και προς τα κάτω για τον άξονα Y. Η δημιουργία δηλαδή κάθε φάσης απαιτεί μικρότερη ποσότητα CH₄ και TiCl₄. Επίσης, από τις γραφικές παραστάσεις φαίνεται το στένεμα των ορίων σχηματισμού του TiC με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατήρηση αυτή μάς οδηγεί στη χρήση ελεγκτών ροής MFC (mass flow controllers), έτσι ώστε πάντα να έχουμε ακριβή μοριακή παροχή για τα αντιδρώντα μας στοιχεία.

Από την άλλη πλευρά, η μεταβολή του παράγοντα της πίεσης φαίνεται να επιδρά πολύ λίγο σε σχέση με τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται από τους υπολογισμούς, μεταβολή της πίεσης κατά 0,5 atm αλλάζει ελάχιστα τα moles των σχηματιζόμενων ενώσεων. Άλλωστε, η πίεση δεν είναι δυνατό να μεταβληθεί αρκετά μέσα στο θάλαμο της αντίδρασης, -η διαδικασία είναι εξαιρετικά περίπλοκη.

Υδρογόνο (H)

Οι γραφικές παραστάσεις του παραρτήματος (σελ. 85-86) δείχνουν τη μεταβολή των φάσεων που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία καθώς μεταβάλλεται το μοριακό κλάσμα του H. Οι γραφικές παραστάσεις εκτελούνται και για τις 4 πειραματικές θερμοκρασίες (500, 700, 900, 1100 °C). Μέσα από τις γραφικές παραστάσεις γίνεται σαφές πότε έχουμε σχηματισμό της φάσης TiC είτε αυτή είναι μόνη της είτε σε ισορροπία με άλλες φάσεις.

8.3. Επίδραση Υποστρώματος D2

Έχοντας αρχικά μπροστά μας, μέσα από φωτογραφία, τη δομή του εργαλειοχάλυβα (παράρτημα, σελ.87) παρατηρούμε τα εξής :

- η δομή είναι μαρτενσιτική, με πολλά διεσπαρμένα καρβίδια (λευκές νησίδες), ενώ παρατηρούνται σε ελάχιστα σημεία της δομής και σουλφίδια (μαύρα στίγματα)

Από το διάγραμμα με τις πειραματικές σκληρότητες (Σελ. 40) μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

- η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια που έχουν υποστεί τη μικρότερη χρονικά θέρμανση μετά τη θερμική τους κατεργασία. Έτσι, τη μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζουν τα δοκίμια που παρέμειναν στο φούρνο για 1 min, ενώ τη μικρότερη αυτά που παρέμειναν για 10 min

- σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε το φαινόμενο της μείωσης της σκληρότητας από τους 500 °C και πάνω (600 °C για τα δοκίμια του 1 min), με ελάχιστο σημείο αυτό των 800 °C (για τα δοκίμια των 10 και 5 min) ή των 900 °C (για τα δοκίμια του 1min) ενώ αμέσως μετά από αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρείται επαναφορά στην αρχική σκληρότητα με τάση για περαιτέρω αύξηση αυτής πέρα από τους 1100 °C, όπου και πραγματοποιούνται τα πειράματα.

Εξήγηση του φαινομένου του μετασχηματισμού για το πεδίο θερμοκρασιών 0-500 °C

Στη συγκεκριμένη περίπτωση αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει :

α. μείωση της σκληρότητας στη δομή του εργαλειοχάλυβα για το θερμοκρασιακό πεδίο 200-300 °C. Το υλικό μας εμφανίζεται με τη δομή παραμορφωμένου μαρτενσίτη. Η αύξηση της

θερμοκρασίας προκαλεί την απομάκρυνση του C από τη δομή, με αποτέλεσμα τη χαλάρωση του υλικού και τη μείωση της σκληρότητάς του

β. αύξηση στη σκληρότητα μετά τους 300 °C. Η αύξηση οφείλεται στη δημιουργία καρβιδίων τύπου M_3C (όπου $M = Fe, Cr, V$ και Mo). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αρχίζουν και σχηματίζονται καρβίδια τύπου M_2C , M_3C_6 και M_7C_3 (όπου $M = Fe, Cr, V$ και Mo). Η τιμή της σκληρότητας φτάνει τη μέγιστη τιμή της στους ~500 °C.

Θερμικοί Κύκλοι

Η θέρμανση των δοκιμίων στη θερμοκρασία των 500 °C προσδίδει στα δοκίμια τη σκληρότητα των 55 HRc, τιμή η οποία είναι η ίδια με τη σκληρότητα που επιτεύχθηκε με τη θερμική κατεργασία. Η αύξηση της σκληρότητας για τη θερμοκρασία των 600 °C, όσον αφορά τα δοκίμια του 1 min, οφείλεται στη συνεχιζόμενη δευτερογενή σκλήρυνση (secondary hardening). Η πτώση της σκληρότητας και για τους τρεις χρόνους παραμονής των δοκιμίων οφείλεται στην υπεργήρανση των κόκκων των καρβιδίων, τύπου M_2C , M_3C_6 και M_7C_3 (όπου $M = Fe, Cr, V$ και Mo). Και πάλι για τα δοκίμια του 1 min η υπεργήρανση πραγματοποιείται πιο αργά με αποτέλεσμα η ελάχιστη σκληρότητά τους να εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (900 °C).

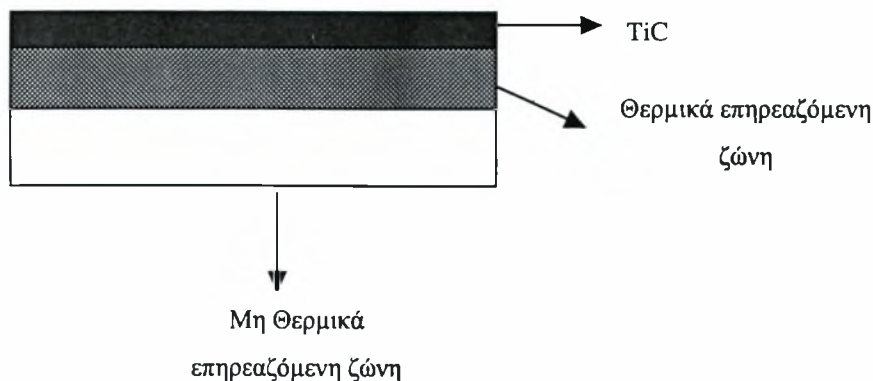
Η αύξηση της σκληρότητας των δοκιμίων μετά τους 800 °C οφείλεται στο μετασχηματισμό του νεοσχηματισθέντος ωστενίτη σε μαρτενσίτη, κατά την ψύξη του στον αέρα. Η σκληρότητα ξεπερνά την αρχική της τιμή μετά τη θερμοκρασία των 1000 °C.

Η σκληρότητα που επιτυγχάνεται με αυτήν τη διαδικασία, επειδή προέρχεται από μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, καθιστά το υλικό που θα δεχθεί την επίστρωση και ειδικότερα το D2 λιγότερο όλκιμο σε σχέση με τον εργαλειοχάλυβα που προέρχεται από τη διαδικασία της επαναφοράς

Τι περιμένουμε να σχηματισθεί

Αμέσως μετά το "χτύπημα" του δοκιμίου μας με το laser θα έχουμε τα εξής αποτελέσματα στη δομή του εργαλειοχάλυβα :

1. μια εξαιρετικά ισχυρή προστατευτική επιφάνεια (TiC) πάνω στον D2
2. μια θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη στην πάνω επιφάνεια του εργαλειοχάλυβα (την οποία και εξετάζουμε παρακάτω)
3. μια μη θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη, καθώς δεν έχει επηρεαστεί καθόλου από τη δέσμη του laser



Σχήμα 5

Θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη

Η ζώνη αυτή αποτελεί αντικείμενο μελέτης, καθώς αποτελεί τη βάση στήριξης της επικάλυψης. Αν παραλειφθούν φορτία κάθετα στην επικάλυψη και τυγχάνει να είναι αδύνατη αυτή η ζώνη που αποτελεί το υπόστρωμα (μικρή τιμή στη σκληρότητα), τότε αυτόματα με την κατάρρευση αυτής της ζώνης θα παρασυρθεί και η επικάλυψη (TiC), η οποία θα θραυσθεί. Αντίθετα, μια εξαιρετικά μεγάλη τιμή στη σκληρότητα δε θα προσδώσει στην επικάλυψη την απαραίτητη ελαστικότητα καθιστώντας την έτσι εξαιρετικά ψαθυρή.

Η λύση, λοιπόν, είναι μία μέση τιμή σκληρότητας ικανής να αντέξει τόσο την επίδραση εξωτερικών φορτίσεων, αλλά και αρκετά ισχυρής για να παράσχει την απαραίτητη προστασία. Με βάση τη γραφική παράσταση, παρατηρούμε ότι οι ιδανικότερες τιμές θερμοκρασίας που ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις είναι αυτές μεταξύ των 900 έως 1100 °C

9. Συμπεράσματα

Η προσεκτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων της εργασίας τονίζει τη δυσκολία σχηματισμού του TiC, αν προηγουμένως δε ληφθούν υπόψη κάποιοι παράγοντες, σημαντικοί για την πορεία των πειραμάτων μας. Η **διάρκεια ακτινοβολήσης της επιφάνειάς μας** από τη δέσμη του laser, η **χημική σύσταση των εισερχόμενων αερίων**, αλλά και η **θερμοκρασία πραγματοποίησης των πειραμάτων** αποτελούν αυτούς τους παράγοντες. Και οι τρεις αυτοί παράγοντες φαίνεται να είναι αλληλένδετοι.

Η διάρκεια ακτινοβολήσης επιδρά σημαντικά στη σκληρότητα και τις ιδιότητες του υποστρώματος. Το ίδιο φαίνεται να επιδρά και η θερμοκρασία πραγματοποίησης των πειραμάτων, ενώ η χημική σύσταση των εισερχόμενων αερίων καθορίζει τον αριθμό και το είδος των φάσεων που θα προέλθουν από την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης.

Η σωστή σκληρότητα επιτυγχάνεται με την προϋπόθεση η θερμοκρασία και η διάρκεια ακτινοβολήσης του δοκιμίου μας να είναι 900-1100°C για τα δοκίμια με έκθεση 5,10 min ή 1000-1100°C για τα δοκίμια του 1min. Αν μάλιστα επιδιώξουμε και τα αέρια που συμμετέχουν στην αντίδραση να έχουν τη σωστή χημική σύσταση, πράγμα που συμβαίνει με τη χρήση ελεγκτών ροής -καθώς η περιοχή σχηματισμού του TiC είναι εξαιρετικά στενή- τότε μπορούμε να πούμε ότι διαθέτουμε καλές συνθήκες για την πραγματοποίηση της αντίδρασής μας.

Η εργασία αυτή θα μπορούσε να ολοκληρωθεί σε ανώτερο επίπεδο, αν μαζί με τη θεωρία πραγματοποιούνταν και πειραματική εφαρμογή όσων έχουν αναφερθεί. Αν, δηλαδή, ελάμβανε υπόψη της την προετοιμασία της επιφάνειας (δομή, καθαρισμός, ιδιότητες), τα αέρια που συμμετέχουν στη διαδικασία (καθαρότητα, μικρή τοξικότητα, σωστή επιλογή), την ερμηνεία των αποτελεσμάτων από τον Η/Υ (χρήση ελεγκτών ροής, ισχύς του laser, χρόνος έκθεσης), τη θερμοκρασία, τη ροή των αερίων αλλά και παράγοντες που ίσως μας διαφεύγουν. Συνδυαζόμενη, λοιπόν, με τη διπλωματική εργασία του συνάδελφου Χρ. Κολώνη, που αφορά την πειραματική εφαρμογή της εναπόθεσης με τη χρήση του Laser αλλά και τη μεταπτυχιακή εργασία του συναδέλφου Γ. Κούτλα, για την προσομοίωση της χημικής εναπόθεσης των ατμών με Laser, μπορούν να προκύψουν εξαιρετικά χρήσιμα αποτελέσματα και συμπεράσματα.

Συμπερασματικά, θα λέγαμε ότι η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης των ατμών αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη μέθοδο, με αποτέλεσμα η εφαρμογή της σε βιομηχανικό επίπεδο να απαιτήσει αναλυτική και μακρόχρονη μελέτη όλων των παραγόντων που συμμετέχουν σ' αυτήν.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ

- ¹ Rose et all, in *Electronic Properties* (Γιαχούδη-Γιαπούλη, 1193), pg 301, (μετάφραση :Τζαβάρας Α. Α.)
- ² Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg v
- ³ W.M. Steen, in *Workshop On « Lasers and Applications »*, (Crete, 1994), pg 1
- ⁴ Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 1-4
- ⁵ *Instruction Manual CO₂ Laser*, Issue 2/6/1983
- ⁶ I.Zergioti et al., *Optical and Quantum Electronics* **27** (1995) 1377-1383
- ⁷ M.L.F Parame & O.Conde, *Journal de Physique IV* **3** (1993) 217
- ⁸ V. Hopfe, A. Tehel, A. Baier & J. Scharsing, *Applied Surface Science* **54** (1992) 80
- ⁹ *ASM Handbook*, Vol. 13, pg 456-457
- ¹⁰ *ASM Handbook*, Vol. 13, pg 457
- ¹¹ Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 42
- ¹² Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 6
- ¹³ F.C.J. Fellows & W.M. Steen, in *Advanced Surface Coatings : A Handbook Of Surface Engineering*, (Blackie ed., New York, 1991), pg 163-176
- ¹⁴ *Lasermat* (Εξαμηνιαία Έκθεση Τεχνικής Προόδου 1/1/96-30/6/96), §2.1, pg 2-5
- ¹⁵ F.C.J. Fellows & W.M. Steen, in *Advanced Surface Coatings : A Handbook Of Surface Engineering*, (Blackie ed., New York, 1991), pg 177-187
- ¹⁶ W.M. Steen, in *Workshop On « Lasers and Applications »*, (Crete, 1994), pg 8
- ¹⁷ F.C.J. Fellows & W.M. Steen, in *Advanced Surface Coatings : A Handbook Of Surface Engineering*, (Blackie ed., New York, 1991), pg 265
- ¹⁸ Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 5
- ¹⁹ Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 5-7
- ²⁰ Dieter Bauerle, in *Chemical Processing with Lasers* (Springer-Verlag, Germany, 1986), pg 36-47
- ²¹ *ASM Handbook*, Vol. 1, pg 757-774
- ²² *ASM Handbook*, Vol. 2, pg 960
- ²³ *ASM Handbook*, Vol. 18, pg 813
- ²⁴ SVERKER 21, Uddeholm's (Steel Trading Company) information leaflet, pg 3
- ²⁵ H. Webster et al., *Thin Solid Films* **218** (1992) 8-14
- ²⁶ M.L.Parame and O.Conde, *Journal de Physique IV* **3** (1993) 217
- ²⁷ *Thermo-Calc*, User's Guide (June 1995) pg 1



Παράρτημα

Περιεχόμενα Παραρτήματος

1. Γραφική παράσταση των μεγεθών ΔG , ΔC_p , ΔH και ΔS σε σχέση με τη θερμοκρασία για κάθε μία από τις 4 αντιδράσεις σχηματισμού του TiCσελ. 4-11
2. Συγκριτική γραφική παράσταση του μεγέθους ΔG σε σχέση με τη θερμοκρασία για τις 4 αντιδράσεις σχηματισμού του TiCσελ. 12
3. Θερμοδυναμικά ισοζύγια και γραφικές παραστάσεις της αντίδρασης $TiCl_4+CH_4=TiC+4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=1 atm	σελ.
500	.01	13
500	.04	15
500	.07	17
500	.1	19
500	.13	21
500	.16	23
500	.19	25
500	.22	27

4. Θερμοδυναμικά ισοζύγια και γραφικές παραστάσεις της αντίδρασης $TiCl_4+CH_4=TiC+4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=1 atm	σελ.
700	.01	29
700	.04	31
700	.07	33
700	.1	35
700	.13	37
700	.16	39
700	.19	41
700	.22	43

5. Θερμοδυναμικά ισοζύγια και γραφικές παραστάσεις της αντίδρασης $TiCl_4+CH_4=TiC+4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=1 atm	σελ.
900	.01	45
900	.04	47
900	.07	49
900	.1	51
900	.13	53
900	.16	55
900	.19	57
900	.22	59

6. Θερμοδυναμικά ισοζύγια και γραφικές παραστάσεις της αντίδρασης $TiCl_4+CH_4=TiC+4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=1 atm	σελ.
1100	.01	61
1100	.04	63
1100	.07	65
1100	.1	67
1100	.13	69
1100	.16	71
1100	.19	73
1100	.22	75

7. Θερμοδυναμικά ισοζύγια της αντίδρασης $TiCl_4+CH_4=TiC+4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=0,5 atm	σελ.
500	.04	77
500	.16	78

8. Θερμοδυναμικά ισοζύγια της αντίδρασης $TiCl_4 + CH_4 = TiC + 4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=0,5 atm	σελ.
700	.04	79
700	.16	80

9. Θερμοδυναμικά ισοζύγια της αντίδρασης $TiCl_4 + CH_4 = TiC + 4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=0,5 atm	σελ.
900	.04	81
900	.16	82

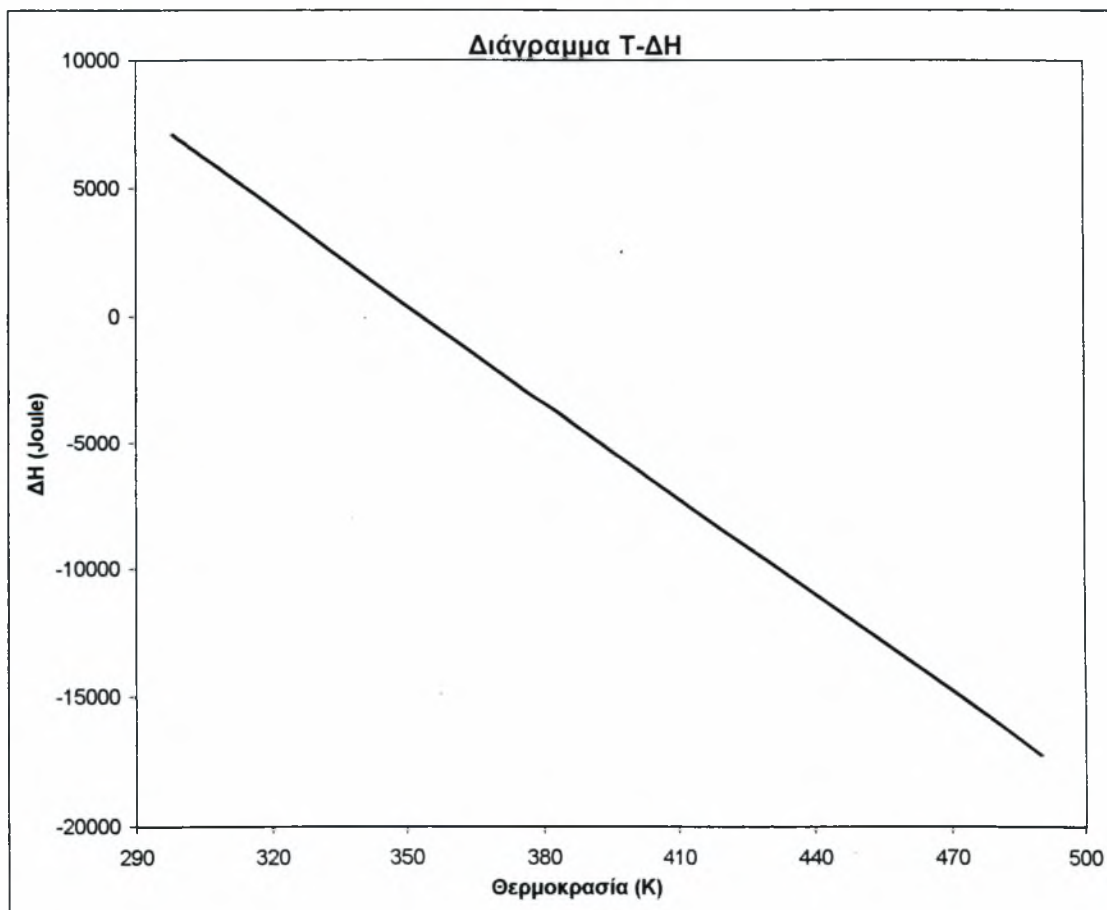
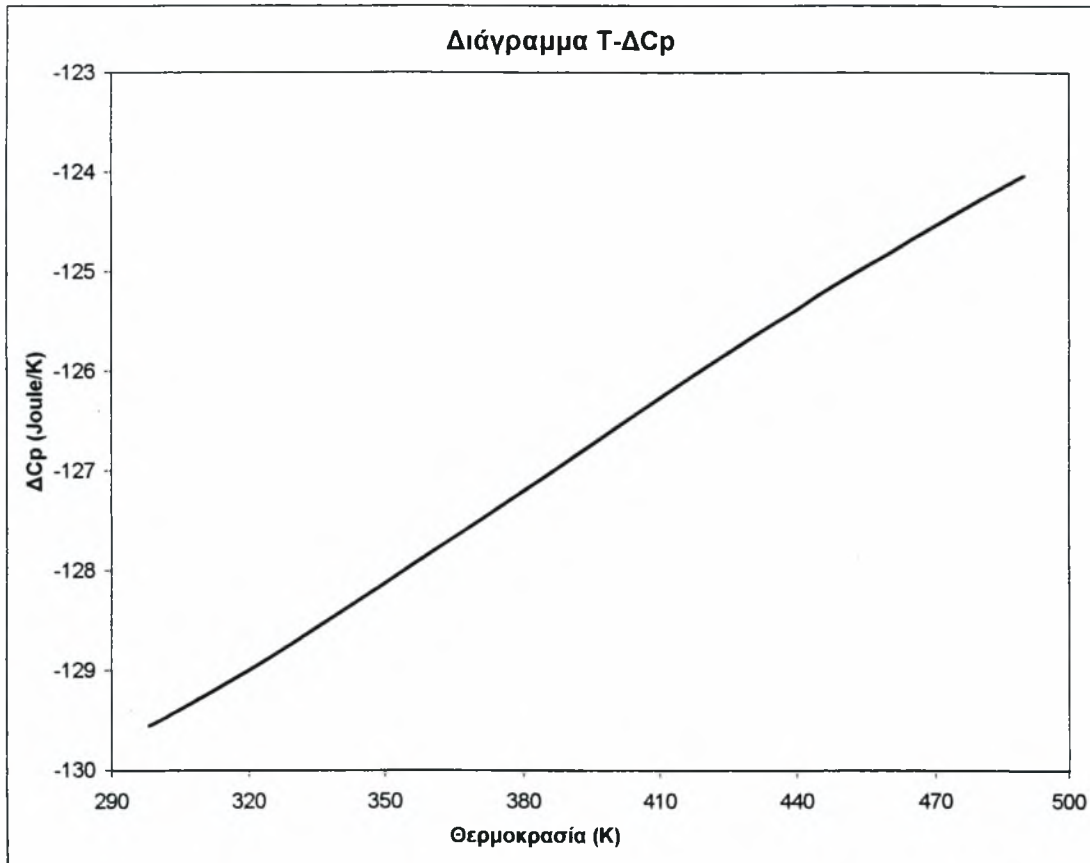
10. Θερμοδυναμικά ισοζύγια της αντίδρασης $TiCl_4 + CH_4 = TiC + 4HCl$ για :

T=...°C	x(H)=...	p=0,5 atm	σελ.
1100	.04	83
1100	.16	84

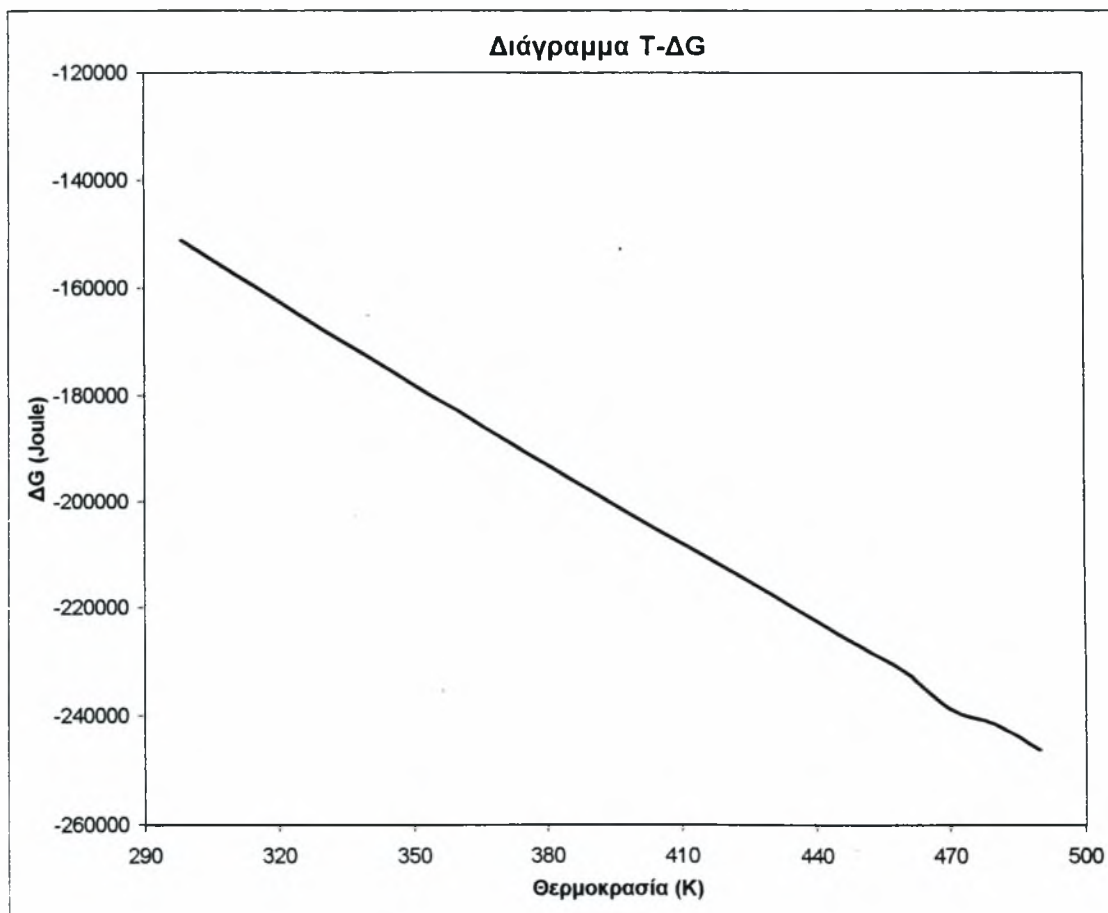
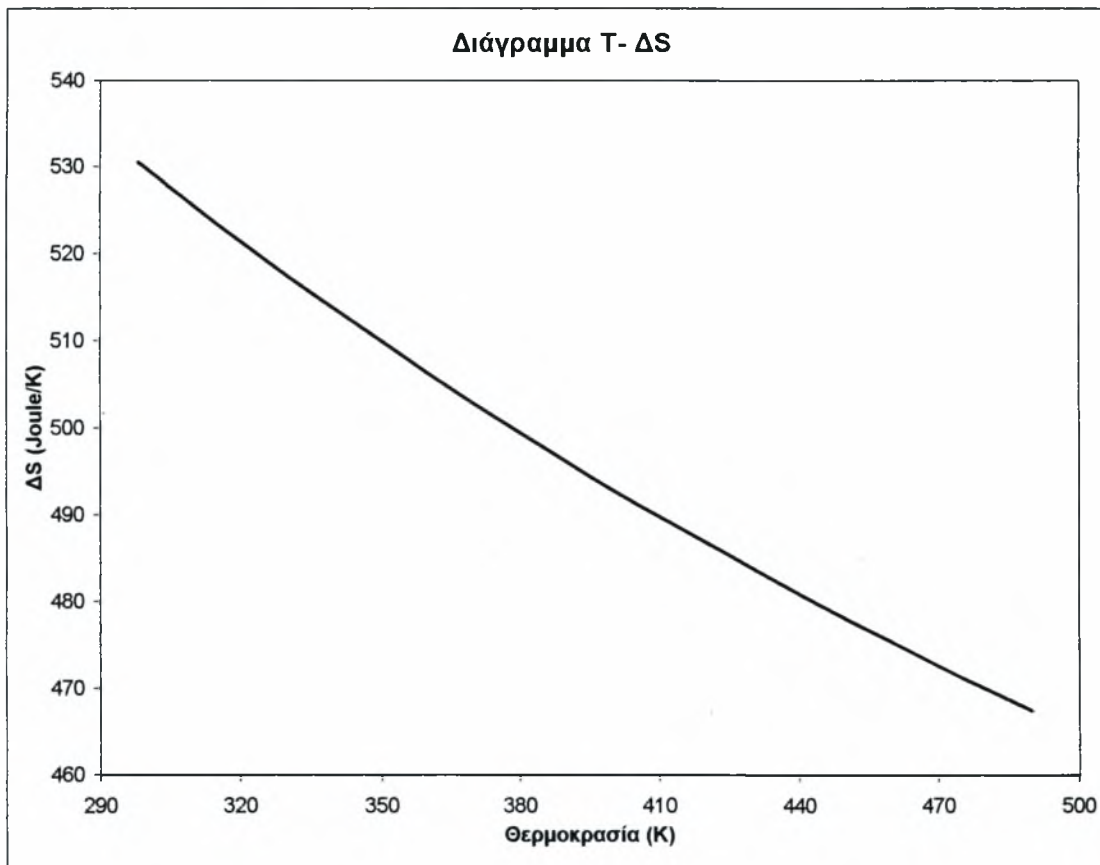
11. Γραφική παράσταση μεταβολής των φάσεων της αντίδρασης σε σχέση με τη μεταβολή του μοριακού κλάσματος του υδρογόνουσελ. 85-86

12. Φωτογραφία της δομής του εργαλειοχάλυβα D2σελ. 87

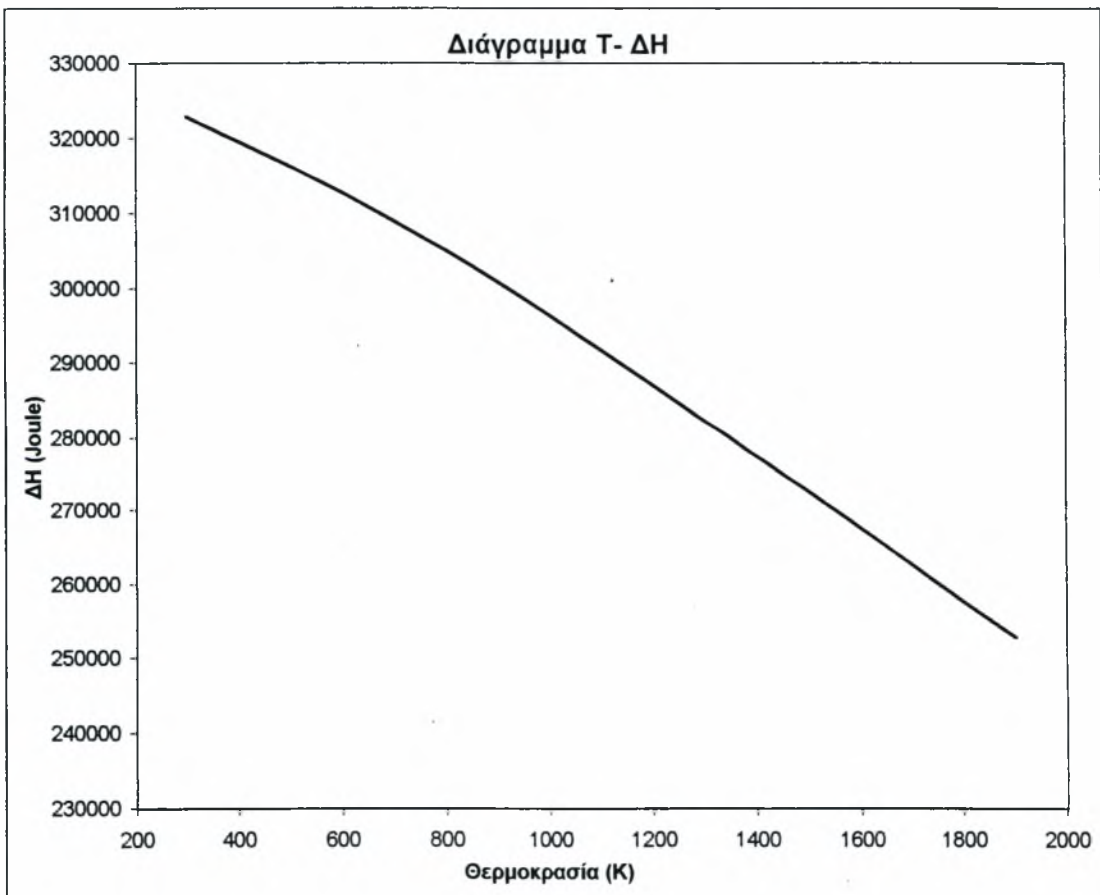
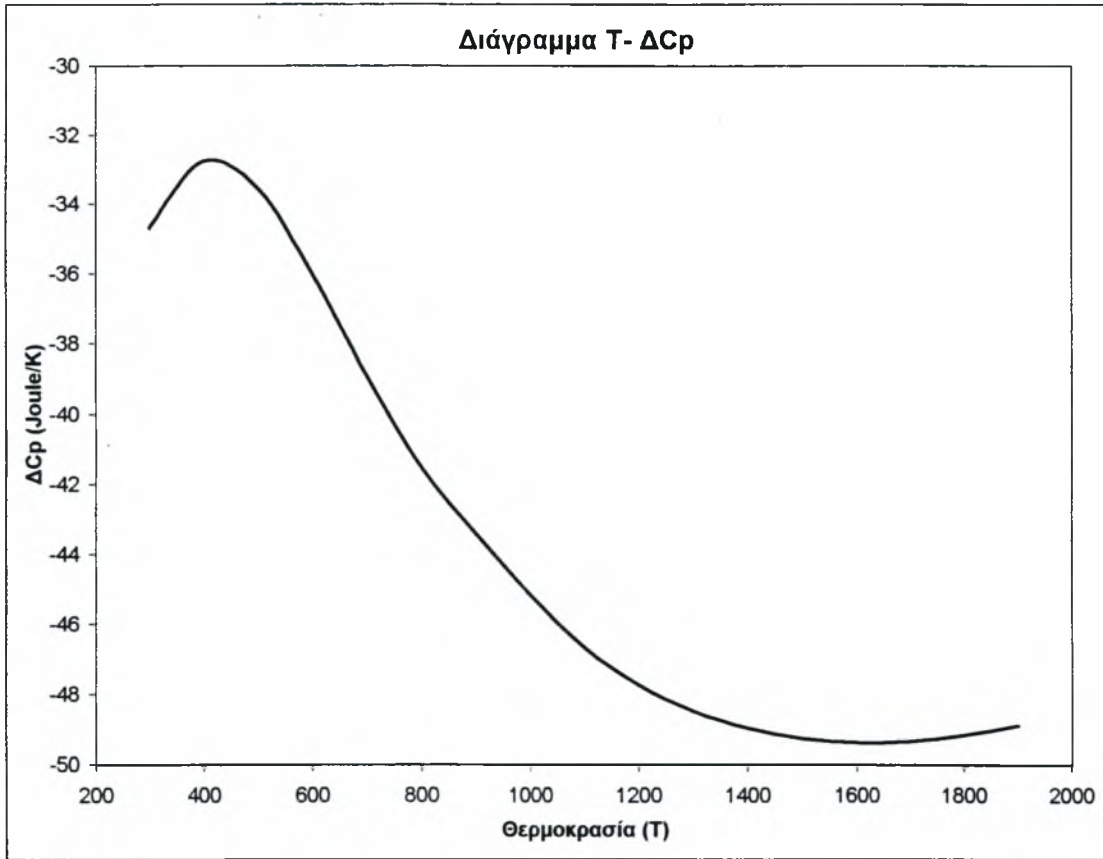
Αντίδραση i



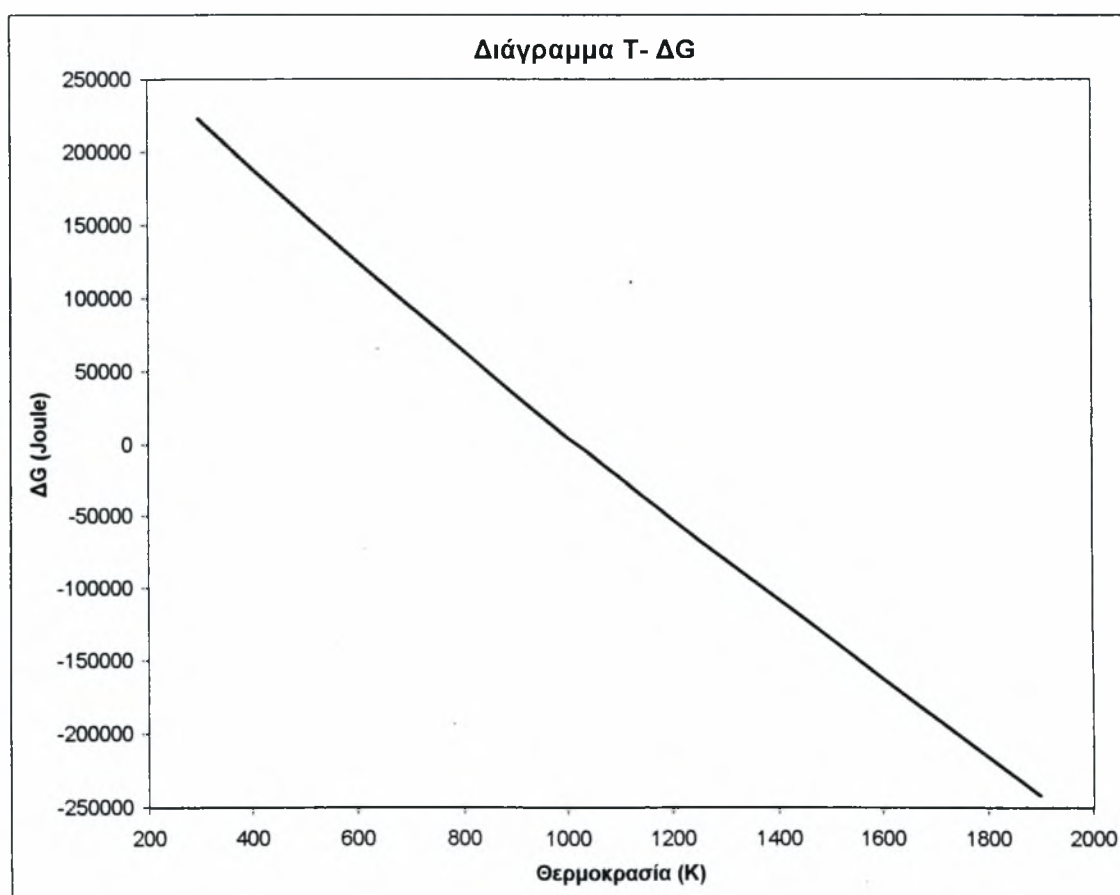
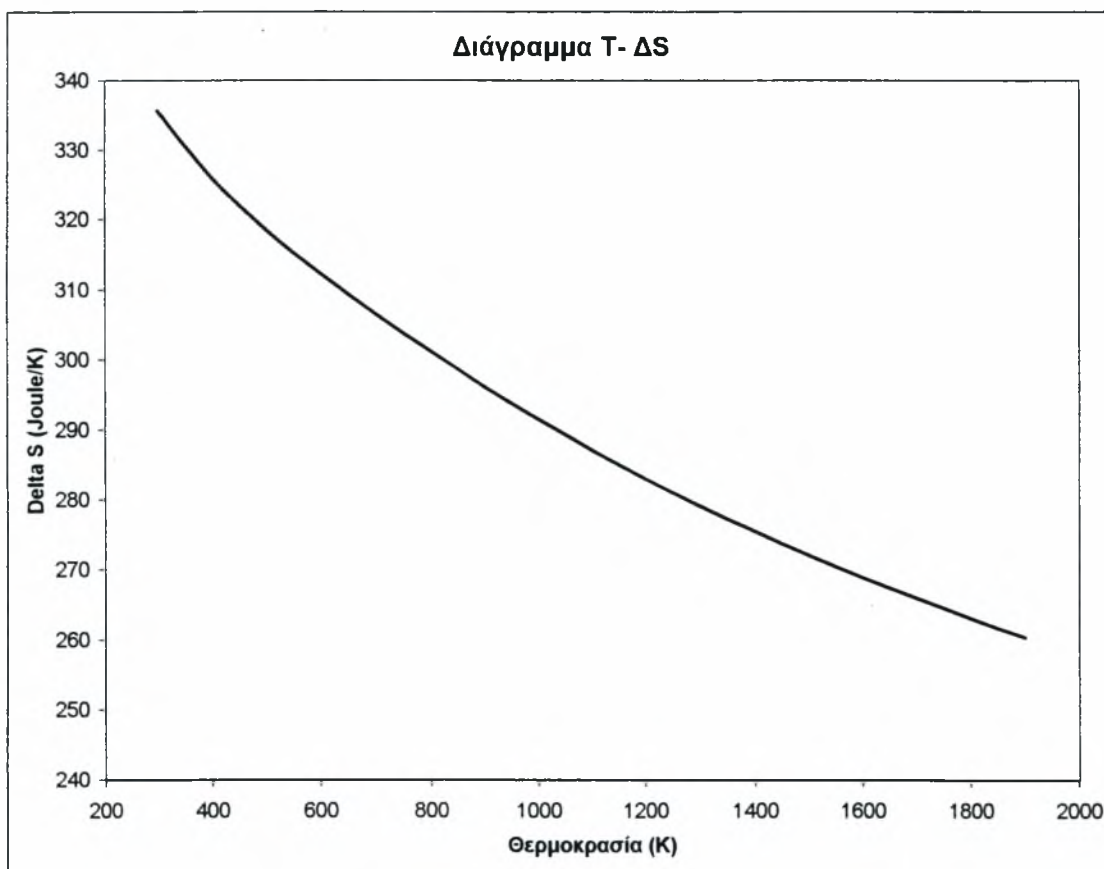
Αντίδραση i



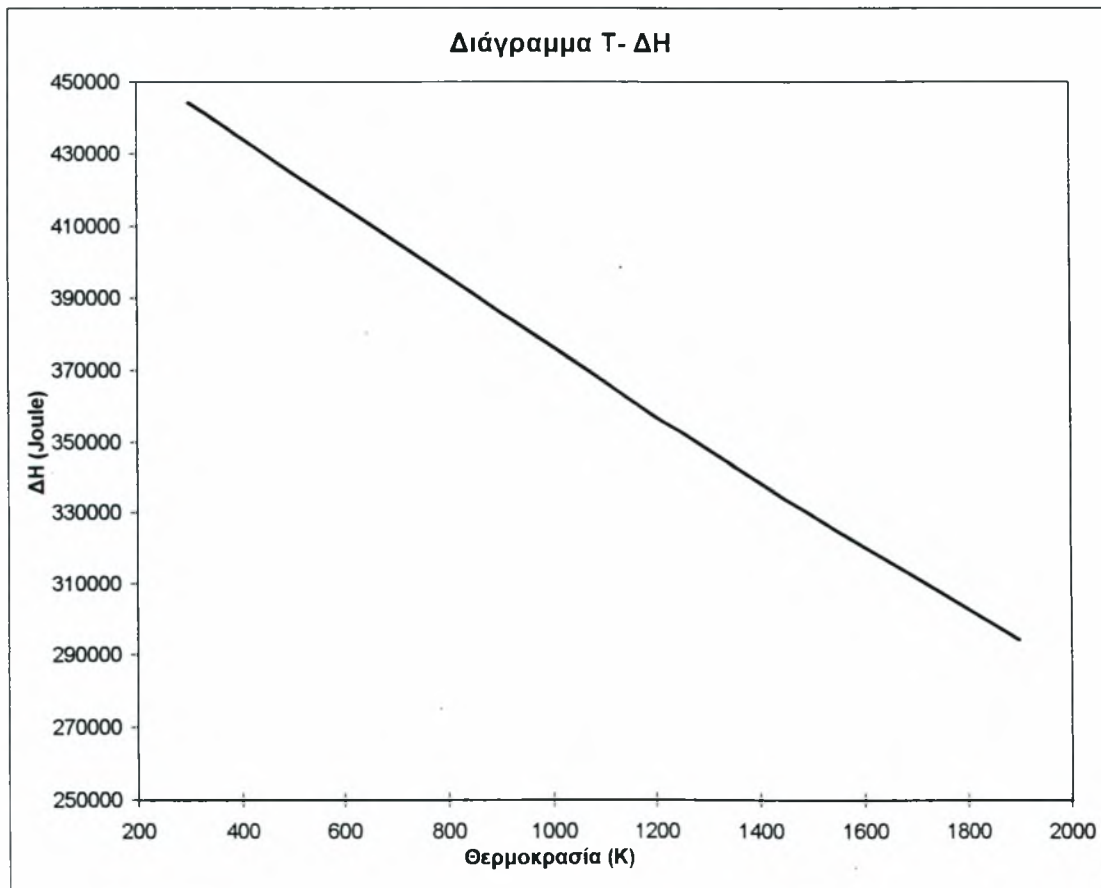
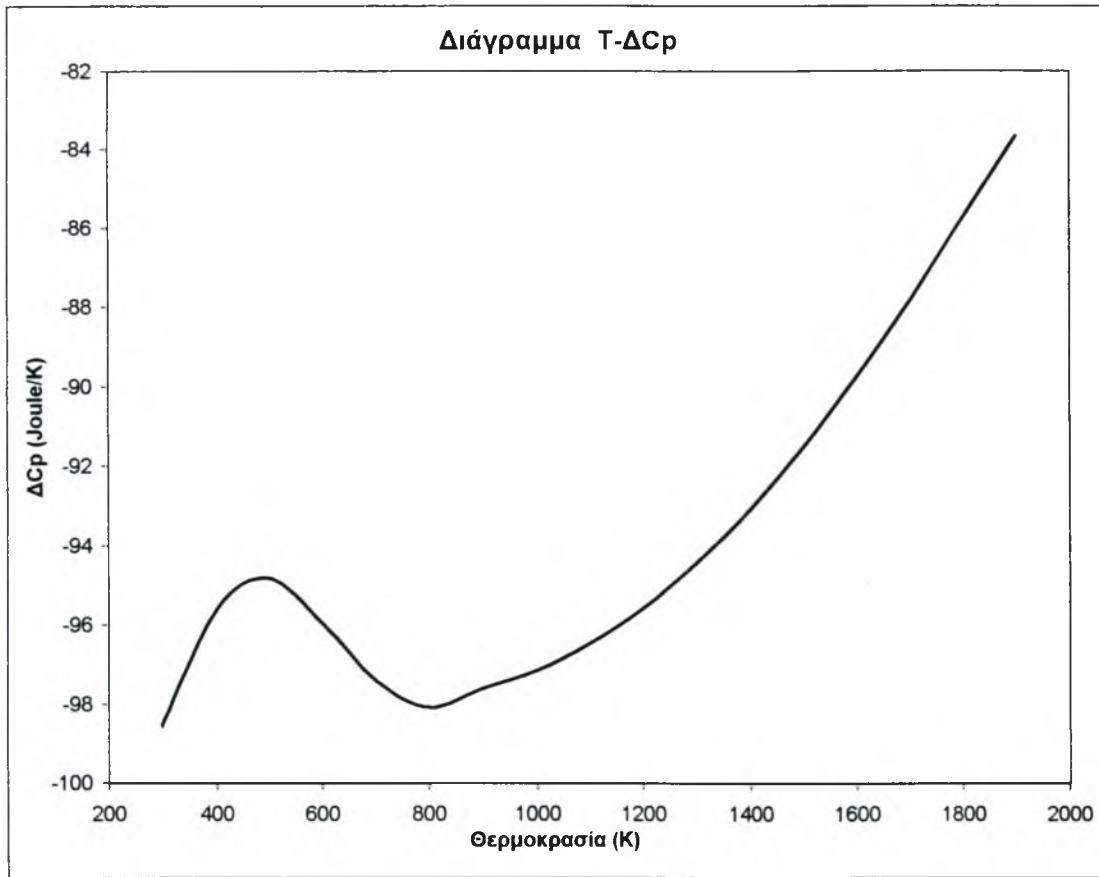
Αντίδραση ii



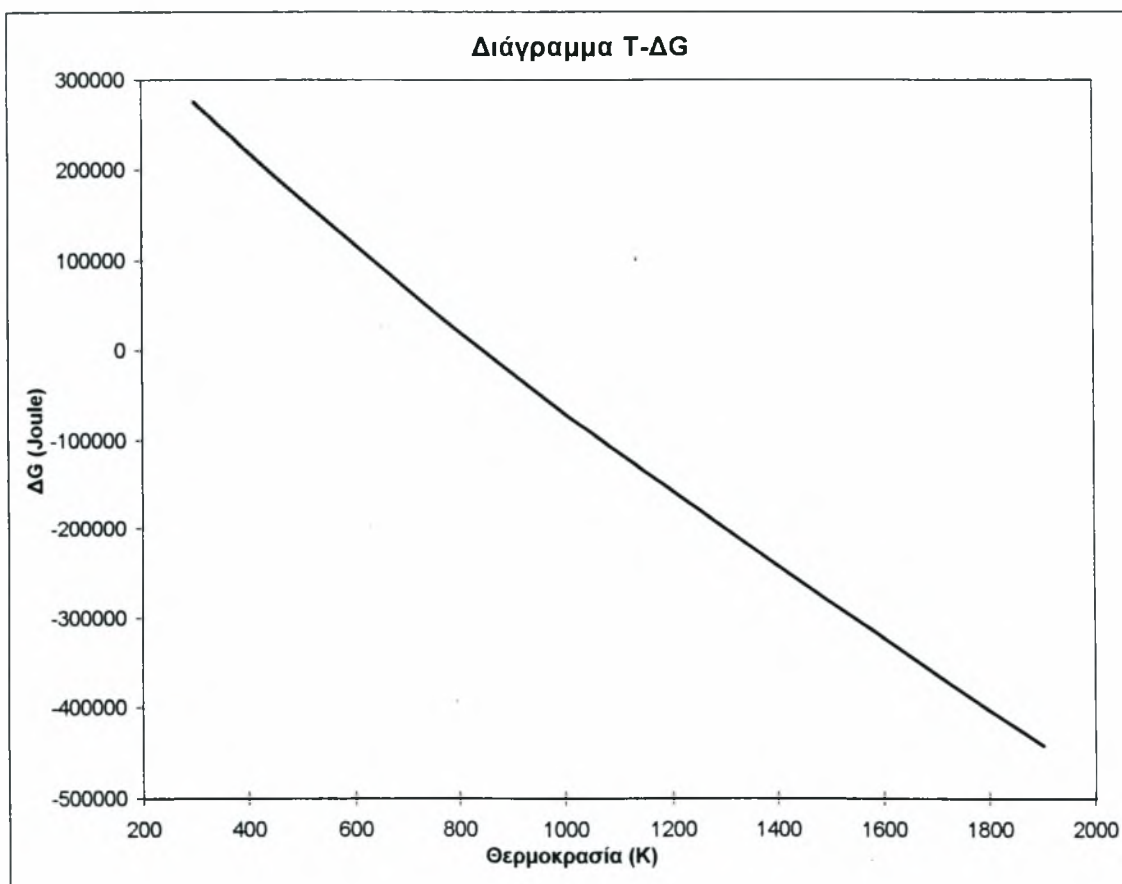
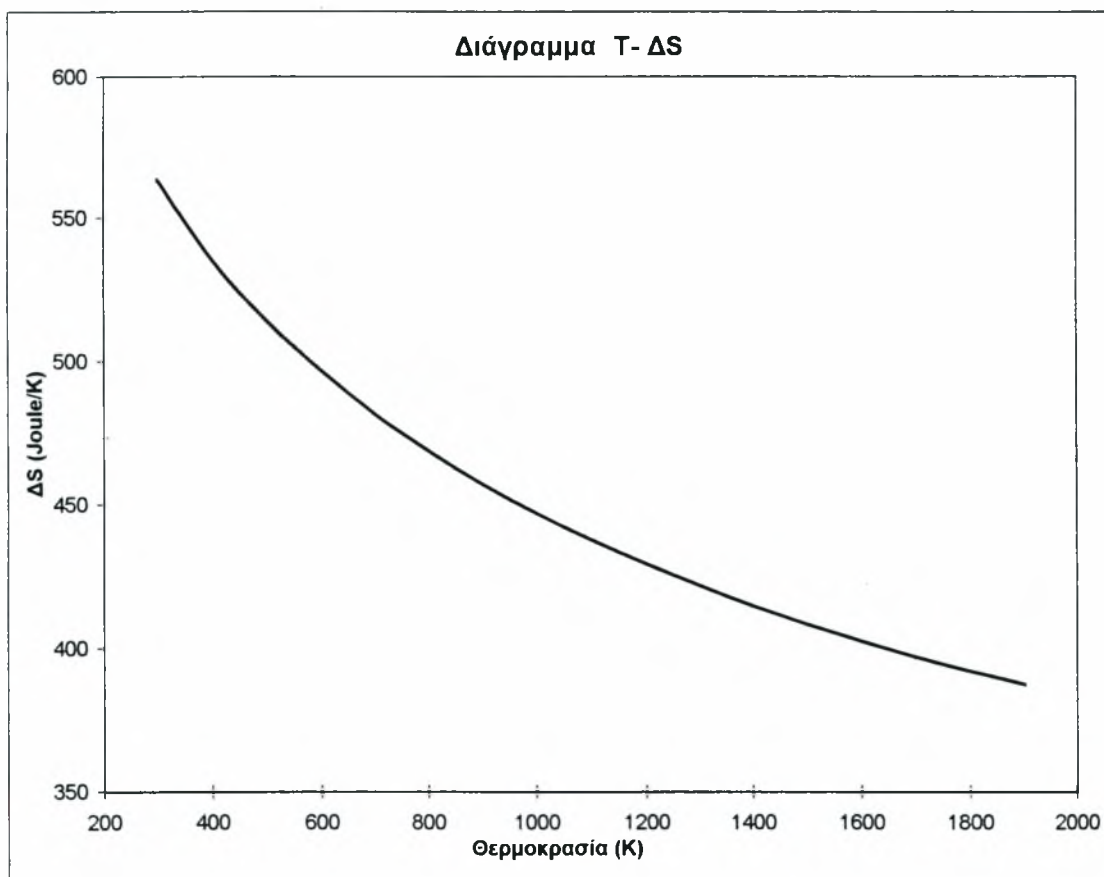
Αντίδραση ii



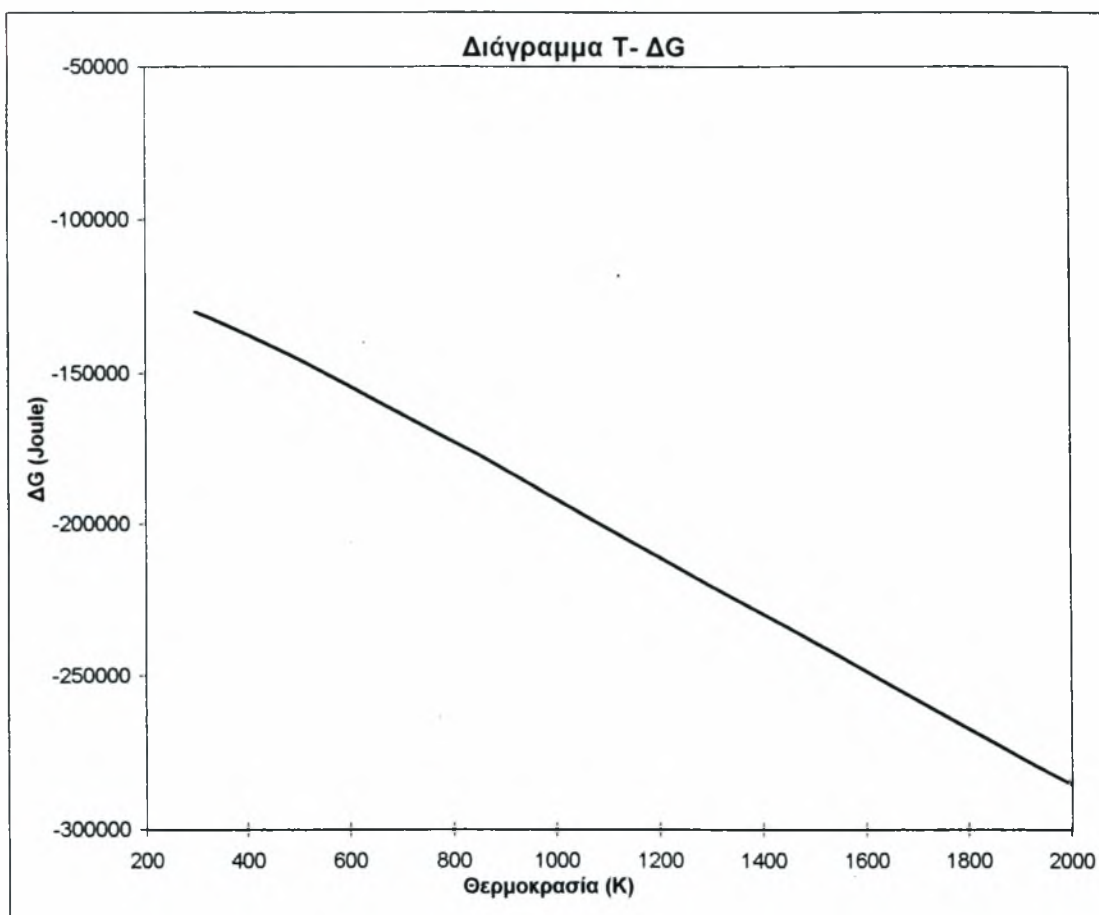
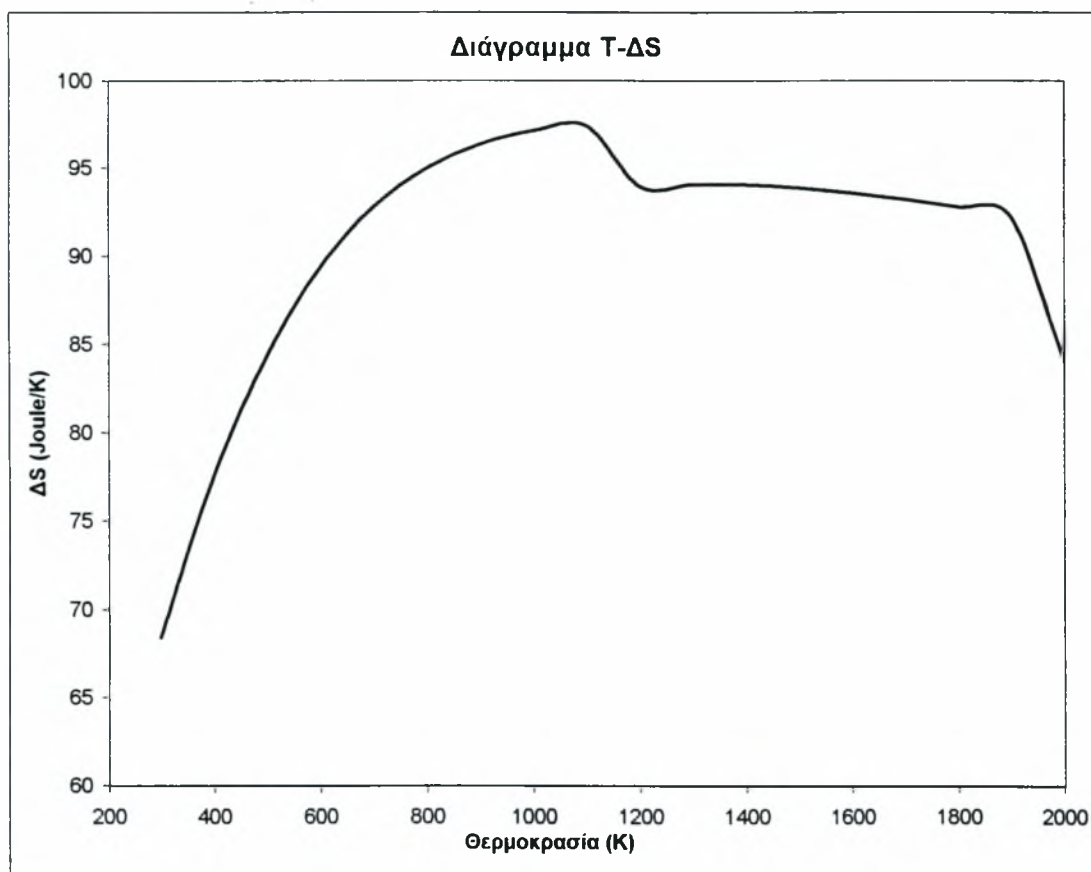
Αντίδραση iii



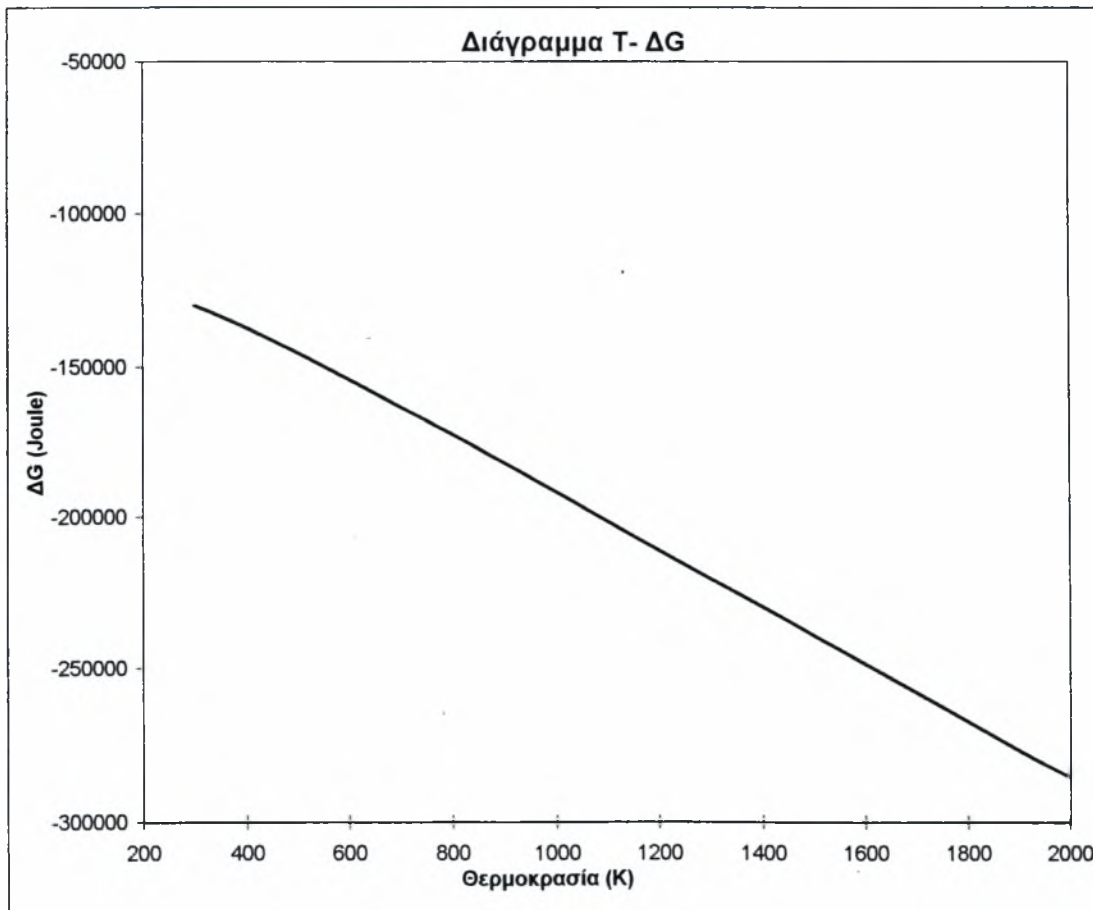
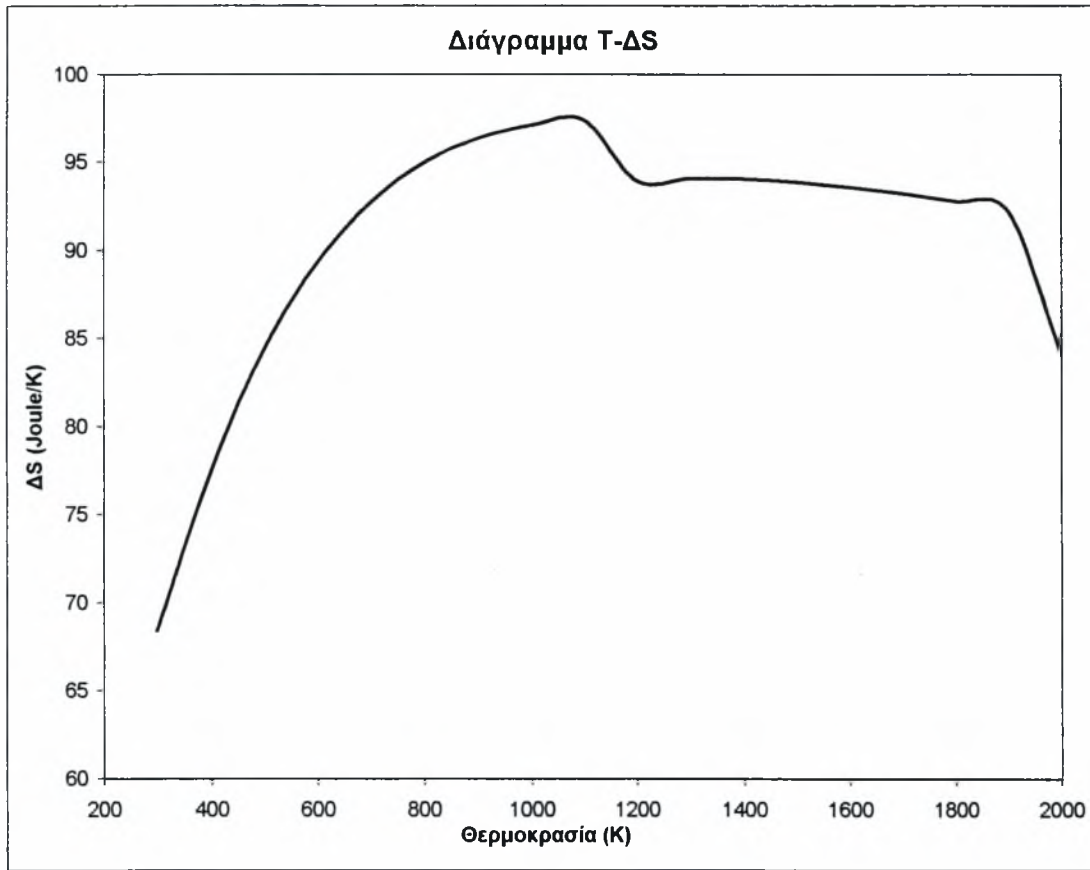
Αντίδραση iii



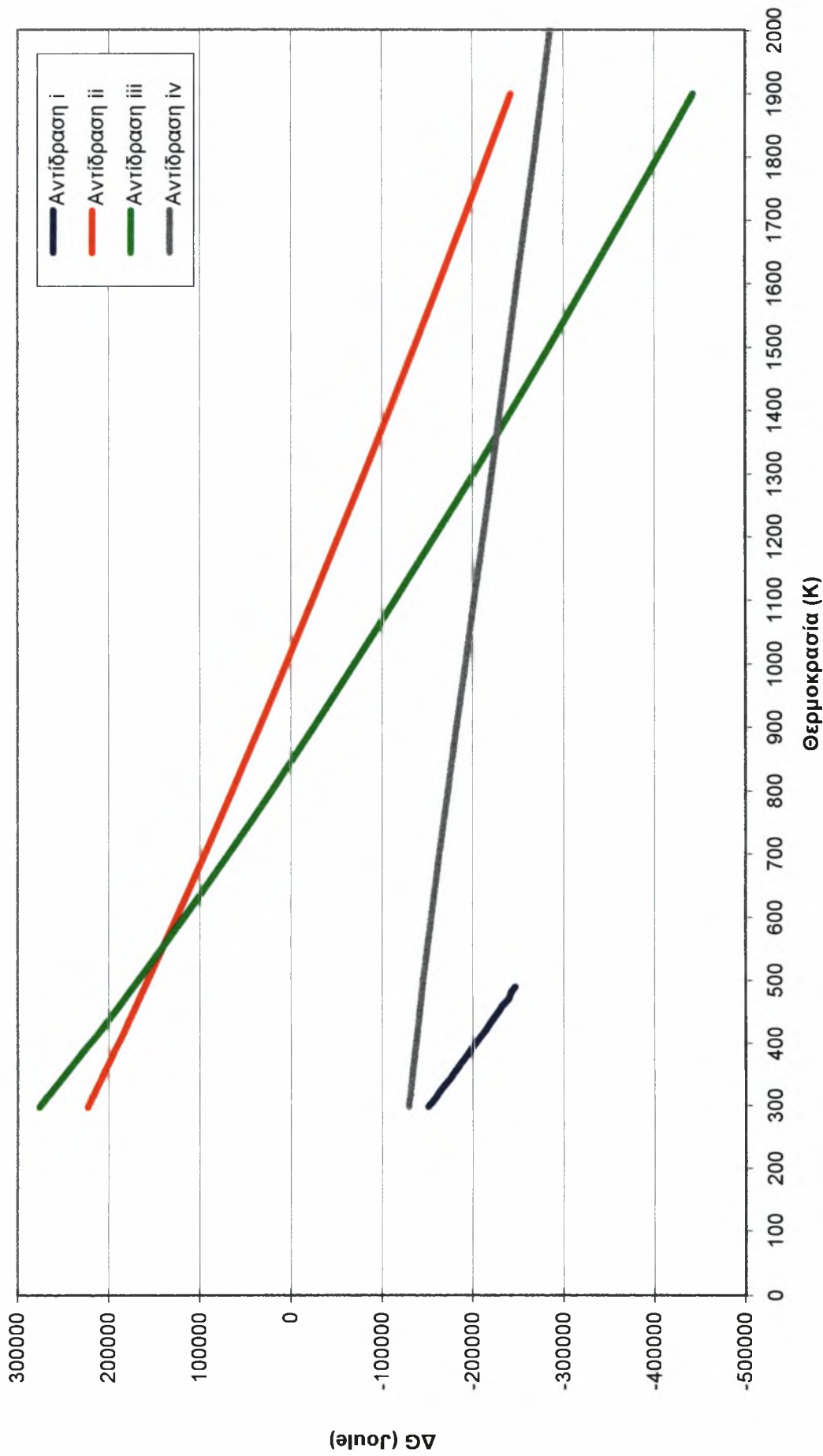
Αντίδραση iv



Αντίδραση iv



Σύγκριση της διαφοράς ελεύθερης ενέργειας ΔG για τις 4 αντιδράσεις σχηματισμού TiC



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-2, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.73576E+01
Total Gibbs energy -1.71868E+05, Enthalpy -3.68222E+04, Volume 5.32077E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	5.9048E-01	2.9637E-09	-1.2621E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0028E-01	4.8991E-76	-1.1145E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.6937E-02	1.4933E-29	-4.2659E+05	SER
H	1.0000E-02	2.1283E-04	7.6046E-05	-6.0956E+04	SER
TI	1.9000E-01	1.9210E-01	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.7656E-01, Mass 3.8453E+01 Mass fractions:

AR	7.27217E-01	TI	2.06236E-02	C1H4	1.75006E-14
CL4TI1	2.46655E-01	H	5.50437E-03		

Constitution:

AR	8.34493E-01	C3H8	1.00000E-30	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.25173E-01	C3H6_2	1.00000E-30	C2CL2	1.00000E-30
CL6TI2	3.90200E-02	C3H6_1	1.00000E-30	C2CL1H5	1.00000E-30
CL3TI1	9.42418E-04	C3H6	1.00000E-30	C2CL1H3	1.00000E-30
CL4TI1	3.69484E-04	C3H4_2	1.00000E-30	C2CL1H1	1.00000E-30
CL1H1	1.21867E-06	C3H4_1	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL2TI1	2.82419E-08	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	3.19287E-13	C3	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1H4	5.00103E-14	C2H6	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
CL1TI1	1.00124E-17	C2H5	1.00000E-30	C1H2	1.00000E-30
CL	3.28148E-18	C2H4	1.00000E-30	C1H1	1.00000E-30
C1H3	1.93758E-24	C2H3	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
TI	5.32254E-25	C2H2	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
CL2	4.55706E-25	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	4.37773E-25	C2CL6	1.00000E-30	C1CL2H2	1.00000E-30
C6CL1H5	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C1CL2H1	1.00000E-30
C4H8_1	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C4H8	1.00000E-30	C2CL4H2	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C4H6_2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C1CL1H2	1.00000E-30
C4H6_1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C1CL1H1	1.00000E-30
C4H4	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C1CL1	1.00000E-30
C4H2	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C4H10_2	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C4H10_1	1.00000E-30	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C4	1.00000E-30	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

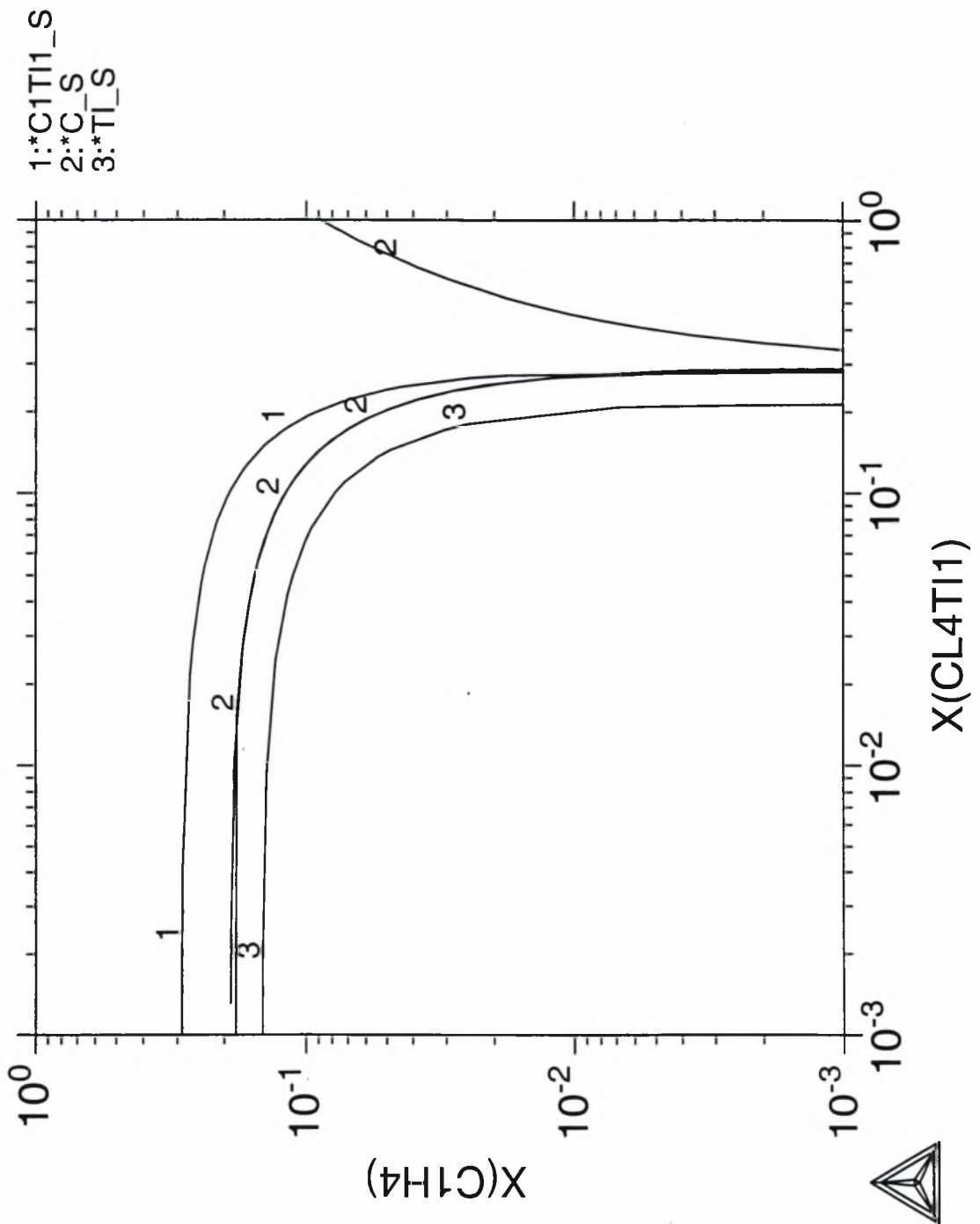
TI	7.99466E-01	AR	0.00000E+00	H	-6.73167E-02
C1H4	2.67851E-01	CL4TI1	0.00000E+00		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.2344E-01, Mass 5.9102E+00 Mass fractions:

TI	1.00000E+00	H	0.00000E+00	CL4TI1	0.00000E+00
AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:01.42) :500 *C, x(h)=.01



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -1.72766E+05, Enthalpy -3.70158E+04, Volume 5.41594E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	2.9116E-09	-1.2632E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	4.8411E-76	-1.1146E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	1.8825E-29	-4.2510E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	8.0579E-05	-6.0584E+04	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0066E+00, Mass 3.8483E+01 Mass fractions:

AR	7.26646E-01	C1H4	2.24387E-14	TI	2.06066E-02
CL4TI1	2.46461E-01	H	6.28577E-03		

Constitution:

AR	8.19829E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	5.19271E-25	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.00000E-30	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	3.27172E-18
C1H1	1.00000E-30	C2H4	1.00000E-30	CL1H1	1.28747E-06
C1H2	1.00000E-30	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	9.98257E-18
C1H3	2.30515E-24	C2H6	1.00000E-30	CL2	4.52999E-25
C1H4	6.30442E-14	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.80742E-08
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	9.34033E-04
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	3.65108E-04
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	3.83288E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	3.38320E-13
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.40542E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	5.32254E-25
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

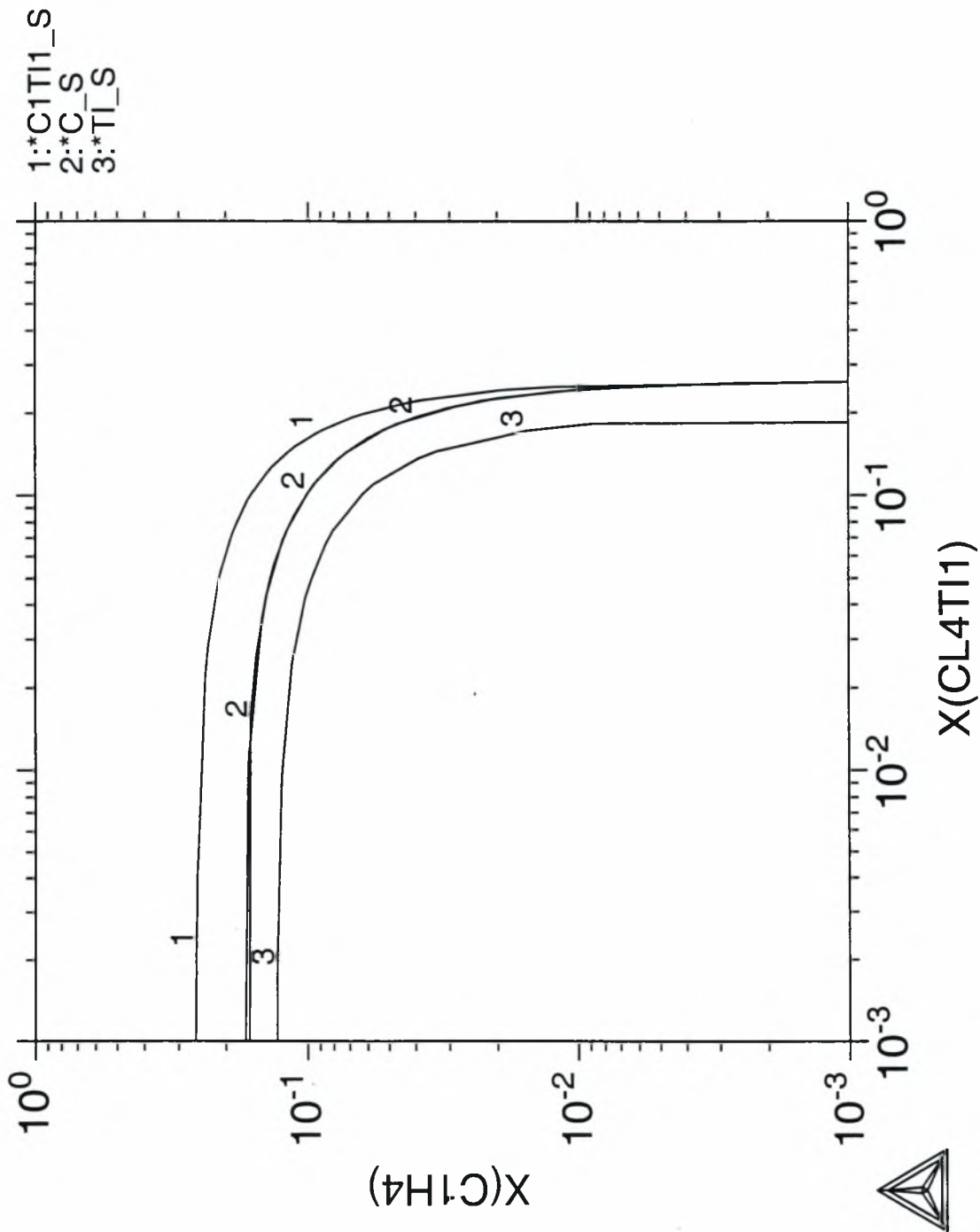
AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.3438E-02, Mass 4.4738E+00 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00	TI	1.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:01.59) :500 *C, x(h)=.04



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=7E-2, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.45452E+01
Total Gibbs energy -1.73654E+05, Enthalpy -3.72093E+04, Volume 5.51112E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.2776E-01	2.8613E-09	-1.2643E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1292E-01	4.7848E-76	-1.1147E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8006E-02	2.3009E-29	-4.2381E+05	SER
H	7.0000E-02	1.5839E-03	8.4726E-05	-6.0261E+04	SER
TI	1.3000E-01	1.3973E-01	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0366E+00, Mass 3.8513E+01 Mass fractions:

AR 7.26076E-01 C1H4 2.78866E-14 TI 2.05897E-02
CL4TI1 2.46268E-01 H 7.06595E-03

Constitution:

AR	8.05671E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	6.01872E-25	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.00000E-30	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	3.26216E-18
C1H1	1.00000E-30	C2H4	1.00000E-30	CL1H1	1.34977E-06
C1H2	1.00000E-30	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	9.95340E-18
C1H3	2.67966E-24	C2H6	1.00000E-30	CL2	4.50355E-25
C1H4	7.70583E-14	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.79103E-08
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	9.25867E-04
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	3.60858E-04
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	3.76616E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	3.55731E-13
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.55379E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	5.32254E-25
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

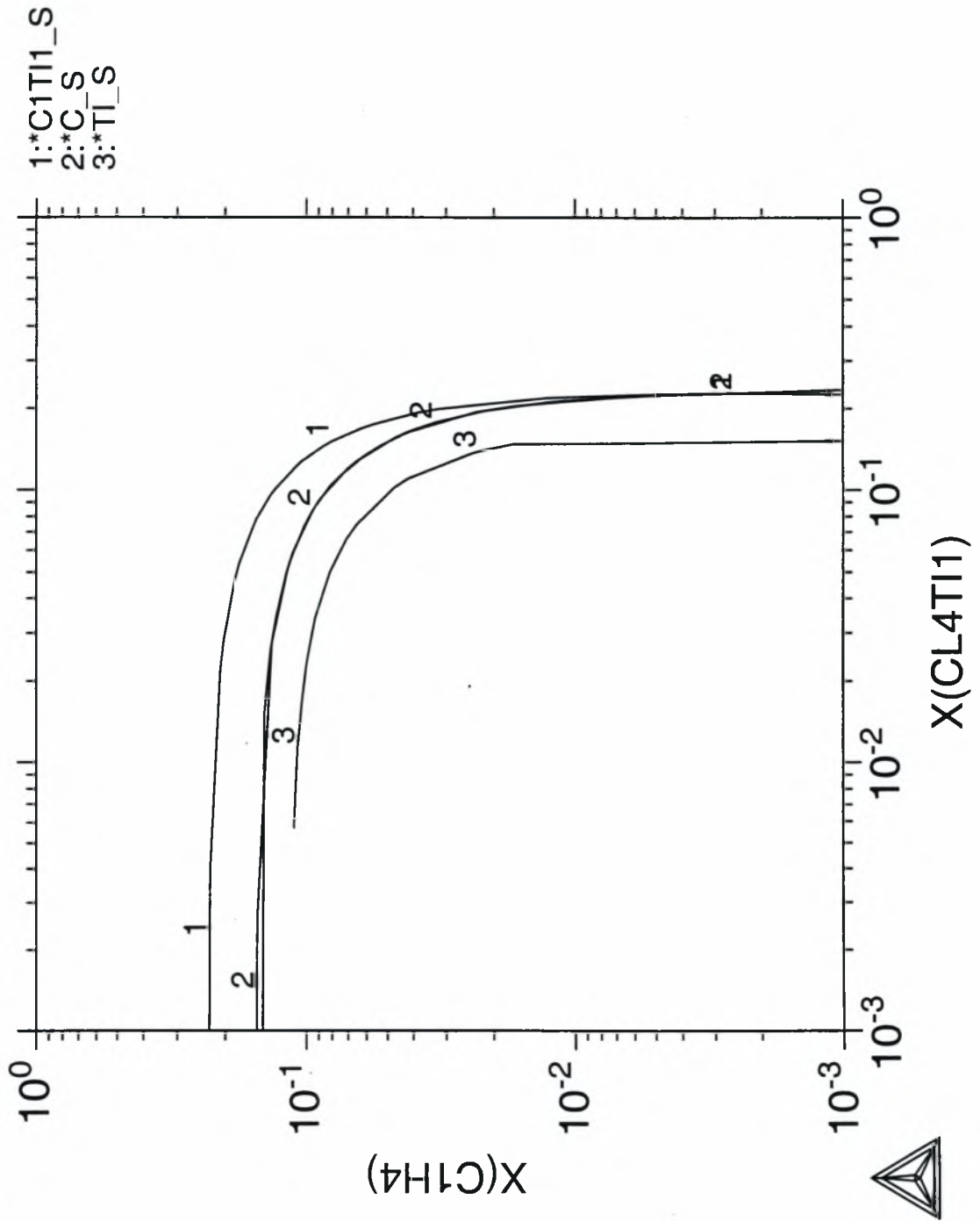
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 6.3438E-02, Mass 3.0374E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.12) :500 *C, x(h)=.07



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-1, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.31391E+01
Total Gibbs energy -1.74532E+05, Enthalpy -3.74029E+04, Volume 5.60629E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.4822E-01	2.8127E-09	-1.2654E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1986E-01	4.7300E-76	-1.1147E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8593E-02	2.7450E-29	-4.2268E+05	SER
H	1.0000E-01	2.3364E-03	8.8547E-05	-5.9978E+04	SER
TI	1.0000E-01	1.1099E-01	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0666E+00, Mass 3.8544E+01 Mass fractions:

AR 7.25507E-01 C1H4 3.38170E-14 TI 2.05728E-02
CL4TI1 2.46075E-01 H 7.84490E-03

Constitution:

AR	7.91995E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	6.85073E-25	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.00000E-30	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	3.25279E-18
C1H1	1.00000E-30	C2H4	1.00000E-30	CL1H1	1.40660E-06
C1H2	1.00000E-30	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	9.92480E-18
C1H3	3.05888E-24	C2H6	1.00000E-30	CL2	4.47771E-25
C1H4	9.19312E-14	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.77502E-08
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	9.17910E-04
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	3.56729E-04
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	3.70170E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	3.71777E-13
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.69712E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	5.32254E-25
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

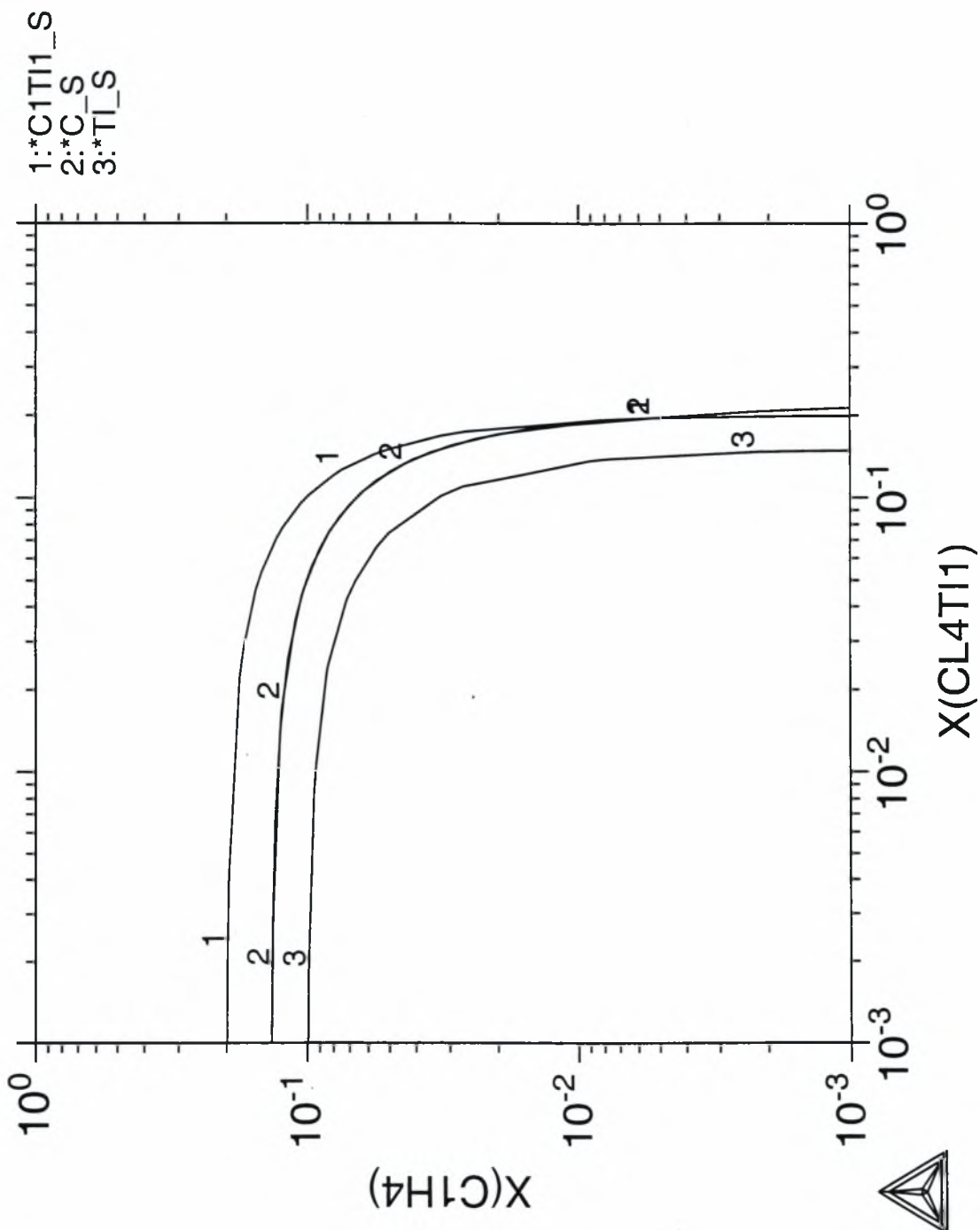
CLTI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 3.3439E-02, Mass 1.6011E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.27) :500 *C, x(h)=.1



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.3E-1, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.17329E+01
Total Gibbs energy -1.75403E+05, Enthalpy -3.75965E+04, Volume 5.70146E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.7006E-01	2.7658E-09	-1.2665E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.2727E-01	4.6768E-76	-1.1148E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9219E-02	3.2115E-29	-4.2167E+05	SER
H	1.3000E-01	3.1397E-03	9.2091E-05	-5.9725E+04	SER
TI	7.0000E-02	8.0311E-02	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0966E+00, Mass 3.8574E+01 Mass fractions:
AR 7.24939E-01 C1H4 4.02040E-14 TI 2.05559E-02
CL4TI1 2.45882E-01 H 8.62263E-03

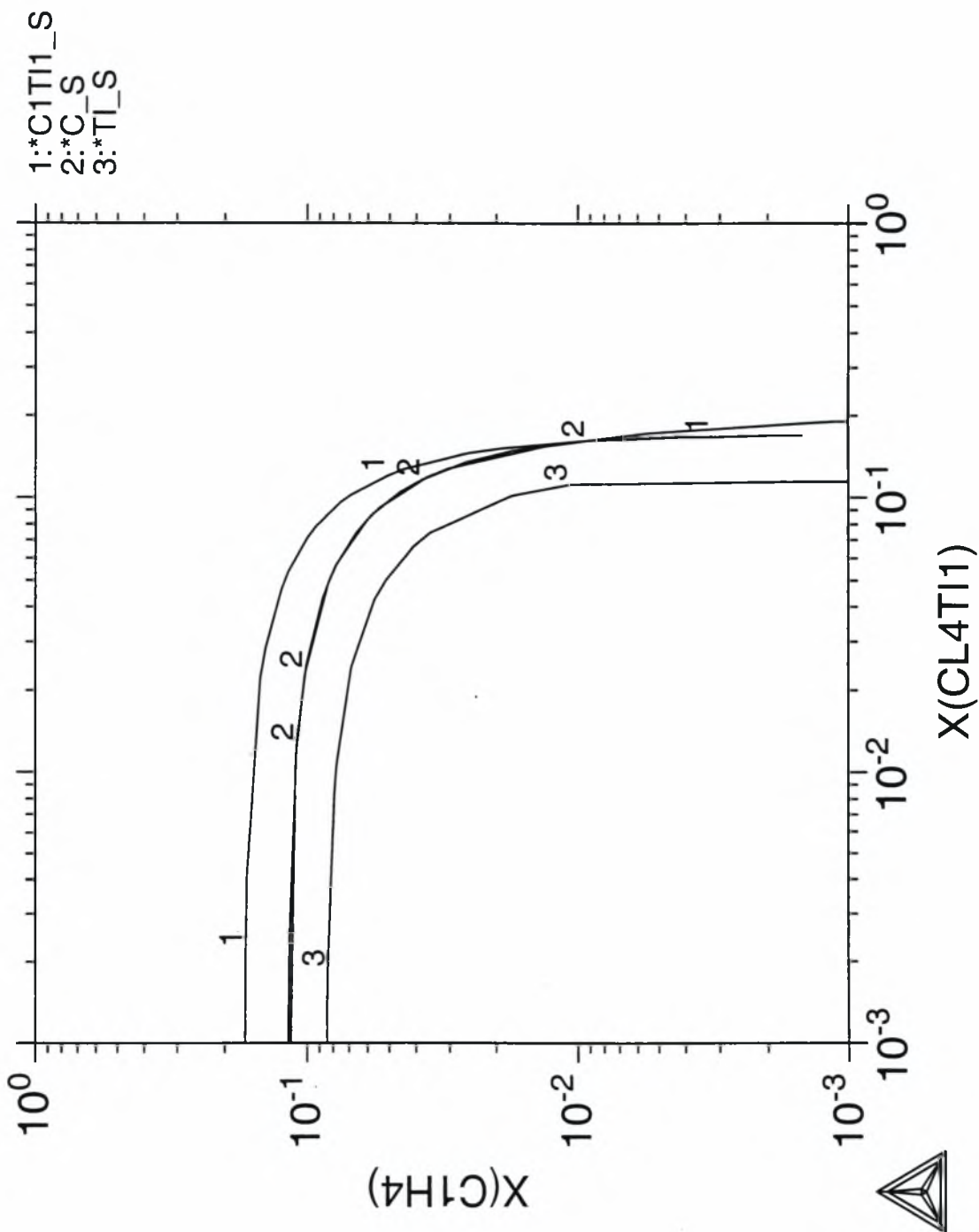
Constitution:

AR	7.78774E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	7.68478E-25	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.00000E-30	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	3.24360E-18
C1H1	1.00000E-30	C2H4	1.00000E-30	CL1H1	1.45876E-06
C1H2	1.00000E-30	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	9.89676E-18
C1H3	3.44101E-24	C2H6	1.00000E-30	CL2	4.45244E-25
C1H4	1.07554E-13	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.75936E-08
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	9.10153E-04
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	3.52715E-04
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	3.63940E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	3.86655E-13
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.83567E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	5.32254E-25
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 3.4394E-03, Mass 1.6468E-01 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.42) :500 *C, x(h)=.13



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01

Total Gibbs energy -1.73201E+05, Enthalpy -3.34296E+04, Volume 5.84272E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	2.6989E-09	-1.2681E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	7.0554E-74	-1.0826E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	3.0654E-18	-2.5918E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	8.9520E-05	-5.9907E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	7.7246E-14	-1.9405E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0811E+00, Mass 3.7899E+01

Mass fractions:

AR 7.37853E-01 C1H4 4.00267E-03 TI -6.86778E-04

CL4TI1 2.50263E-01 H 8.56812E-03

Constitution:

AR	7.59945E-01	C2CL2H2_TRAN	2.39312E-25	C4H10_1	1.80050E-19
C	1.00000E-30	C2CL2H4	3.45118E-23	C4H10_2	1.05219E-19
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.42541E-26
C1CL1H1	5.80228E-29	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	3.83281E-24
C1CL1H2	1.78393E-19	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	2.53845E-21
C1CL1H3	1.51215E-10	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	2.19209E-11
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	2.07665E-20
C1CL2H1	1.48074E-25	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.51597E-18	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	7.71921E-25
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.68060E-29
C1CL3H1	2.46872E-27	C2H2	1.94907E-15	C6H6	2.09680E-22
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	4.61536E-20	CL	6.49999E-15
C1H1	1.00000E-30	C2H4	1.13913E-10	CL1H1	2.84167E-03
C1H2	9.97090E-26	C2H5	1.06404E-16	CL1TI1	1.85529E-25
C1H3	3.37882E-13	C2H6	8.48611E-09	CL2	1.78801E-18
C1H4	1.02662E-02	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.03660E-12
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.85178E-05
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	8.34453E-20	CL4TI1	5.32106E-02
C2CL1H1	3.64683E-23	C3H4_2	3.97204E-19	CL6TI2	2.06256E-04
C2CL1H3	4.19220E-17	C3H6	6.08368E-15	H	3.75861E-13
C2CL1H5	3.36046E-15	C3H6_1	9.47290E-19	H2	1.73461E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	6.21068E-15	TI	1.00000E-30
C2CL2H2_1_1C	3.58160E-25	C3H8	3.31052E-14		
C2CL2H2_CIS	2.98140E-25	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

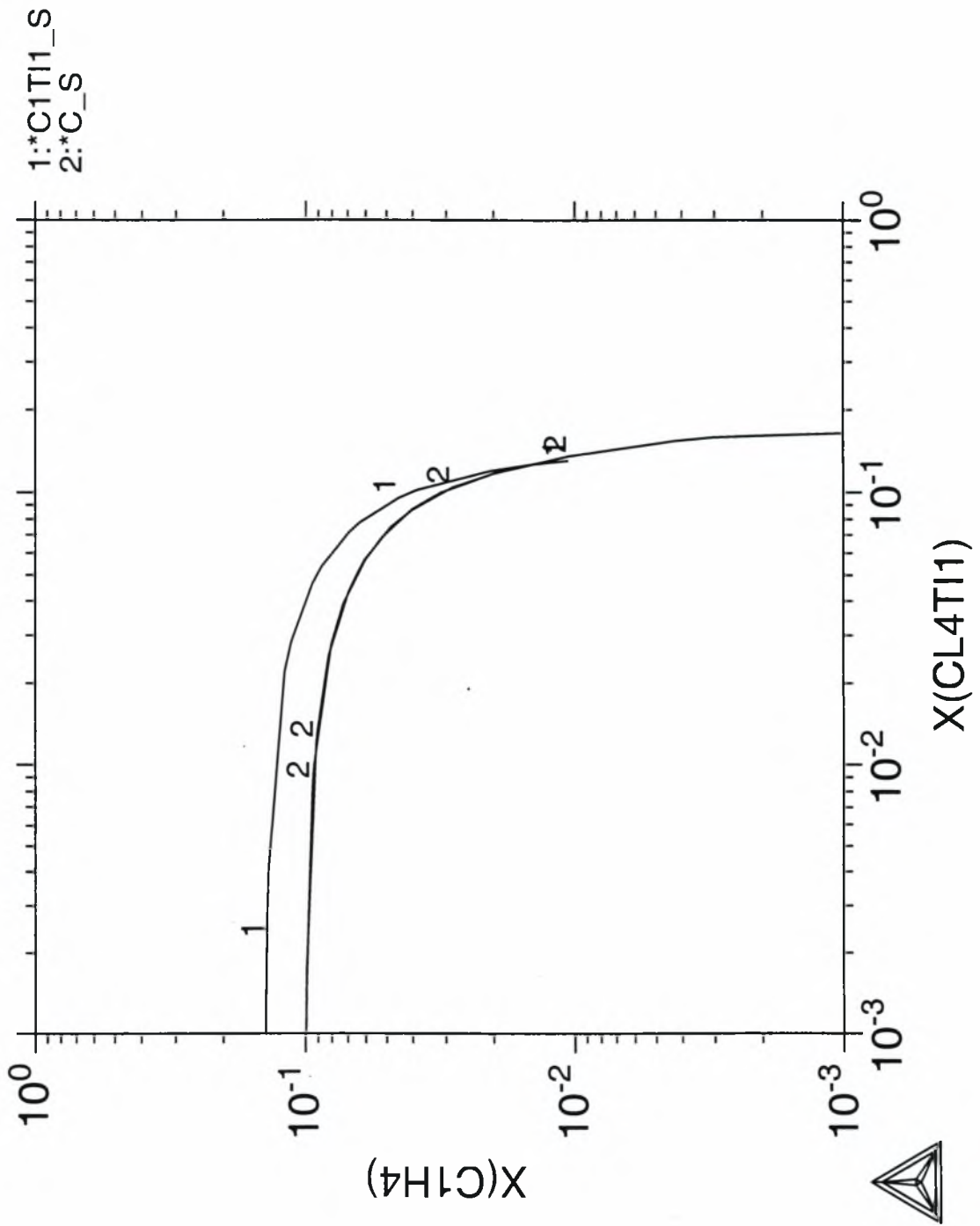
Number of moles -8.1087E-02, Mass 2.4282E+00

Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

THERMO-CALC (98.06.18:03.25) :500 *C, x(h)=.16



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.9E-1, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.89206E+01
Total Gibbs energy -1.68968E+05, Enthalpy -3.03163E+04, Volume 5.77487E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.1848E-01	2.7306E-09	-1.2673E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.4369E-01	7.1293E-74	-1.0825E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.0608E-02	1.1628E-17	-2.5061E+05	SER
H	1.9000E-01	4.9203E-03	7.8773E-05	-6.0729E+04	SER
TI	1.0000E-02	1.2302E-02	1.2209E-14	-2.0590E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0328E+00, Mass 3.8226E+01 Mass fractions:

AR 7.31533E-01 C1H4 1.48786E-02 TI -1.07364E-03

CL4TI1 2.48119E-01 H 6.54376E-03

Constitution:

AR	7.68874E-01	C2CL2H2_TRAN	1.87551E-23	C4H10_1	8.03016E-17
C	1.00000E-30	C2CL2H4	2.09428E-21	C4H10_2	4.69273E-17
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	2.17087E-28
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	2.11285E-30	C4H4	1.36940E-23
C1CL1H1	5.13660E-28	C2CL3H3	3.16464E-30	C4H6_1	2.85116E-21
C1CL1H2	1.38967E-18	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.88831E-18
C1CL1H3	1.03654E-09	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.26263E-08
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.19614E-17
C1CL2H1	2.08441E-24	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.87781E-17	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	2.81308E-21
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	9.04323E-25
C1CL3H1	5.52596E-26	C2H2	6.04121E-14	C6H6	6.24374E-18
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.25880E-18	CL	1.03357E-14
C1H1	1.00000E-30	C2H4	2.73390E-09	CL1H1	3.97612E-03
C1H2	4.88471E-25	C2H5	2.24711E-15	CL1TI1	4.66282E-26
C1H3	1.45655E-12	C2H6	1.57699E-07	CL2	4.52093E-18
C1H4	3.89427E-02	C3	1.00000E-30	CL2TI1	4.14265E-13
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	4.35411E-05
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.26707E-17	CL4TI1	5.37679E-02
C2CL1H1	2.04260E-21	C3H4_2	6.03134E-17	CL6TI2	8.32912E-05
C2CL1H3	1.81812E-15	C3H6	7.15286E-13	H	3.30738E-13
C2CL1H5	1.12848E-13	C3H6_1	1.11377E-16	H2	1.34312E-01
C2CL2	4.28093E-30	C3H6_2	7.30217E-13	TI	1.00000E-30
C2CL2H2_1_1C	2.80693E-23	C3H8	3.01386E-12		
C2CL2H2_CIS	2.33655E-23	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -2.1714E-02, Mass 6.5024E-01 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

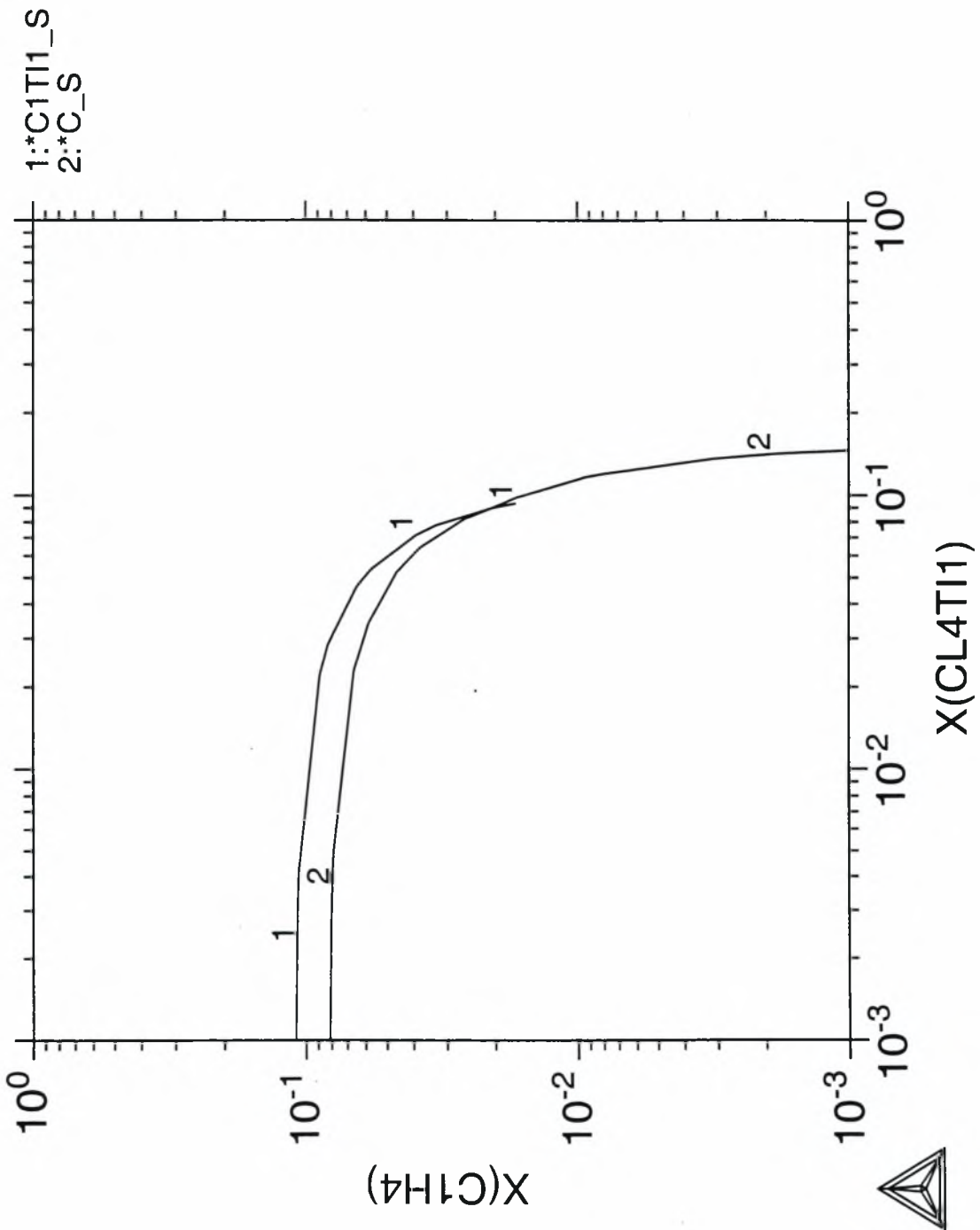
C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.1064E-02, Mass 4.4295E-02 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 1.33569E+00 TI 0.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H -3.35687E-01

THERMO-CALC (98.06.18:03.37) :500 *C, x(h)=.19



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=2.2E-1, T=773, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.75144E+01
Total Gibbs energy -1.63482E+05, Enthalpy -2.05472E+04, Volume 6.03394E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.4541E-01	2.6134E-09	-1.2702E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.5283E-01	4.1814E-74	-1.0859E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.1381E-02	9.0197E-18	-2.5225E+05	SER
H	2.2000E-01	5.9107E-03	7.3926E-05	-6.1138E+04	SER
TI	-2.0000E-02	-2.5526E-02	2.7753E-20	-2.8942E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0638E+00, Mass 3.7259E+01 Mass fractions:

AR	7.50519E-01	C1H4	1.23719E-02	TI	-2.57012E-02
CL4TI1	2.54558E-01	H	8.25216E-03		

Constitution:

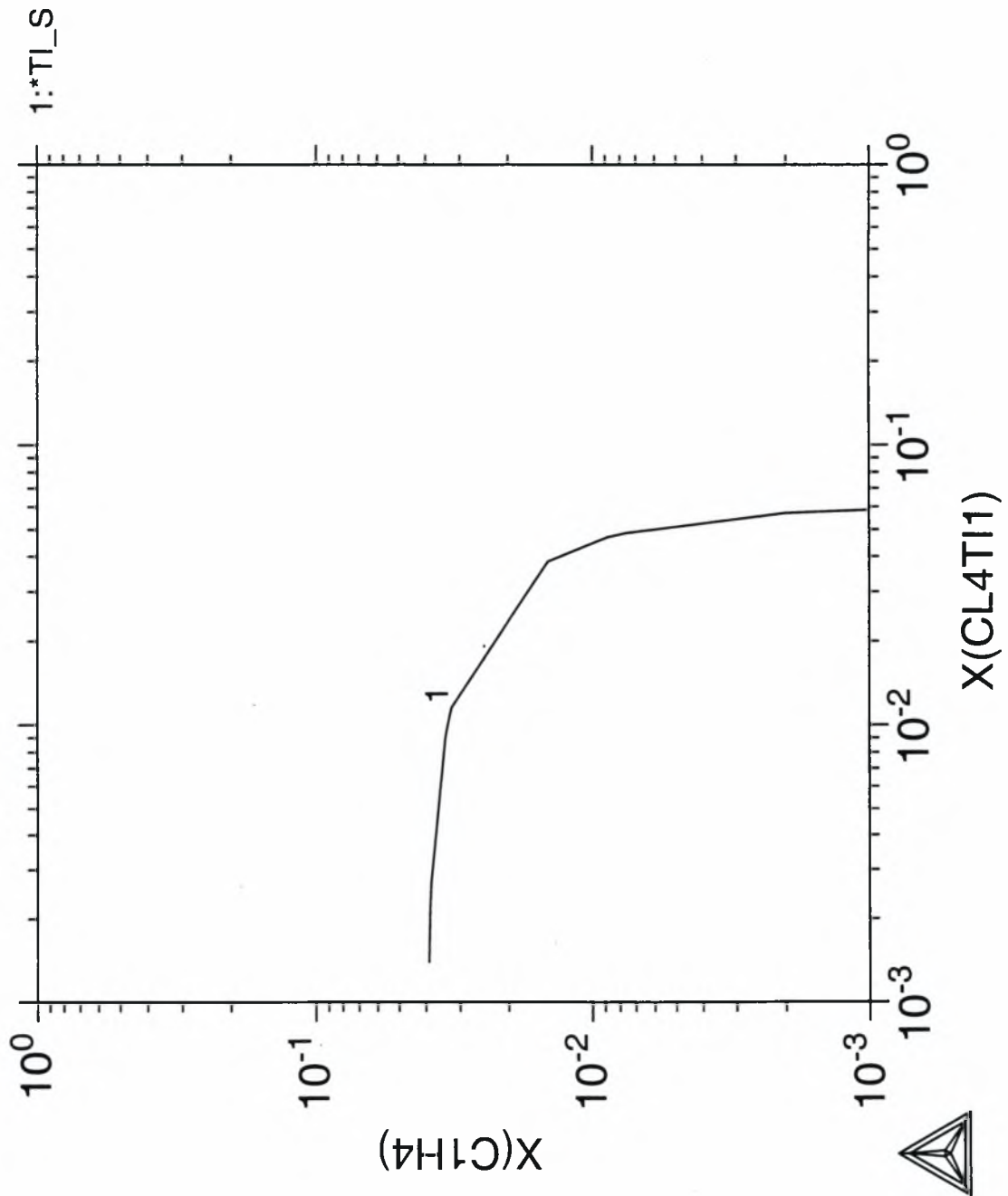
AR	7.35862E-01	C2CL2H2_TRAN	8.39054E-21	C4H10_1	4.25546E-17
C	1.00000E-30	C2CL2H4	8.25182E-19	C4H10_2	2.48684E-17
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.91196E-28
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	2.27003E-26	C4H4	1.06223E-23
C1CL1H1	1.08645E-26	C2CL3H3	2.99455E-26	C4H6_1	1.94785E-21
C1CL1H2	2.75847E-17	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.29005E-18
C1CL1H3	1.93093E-08	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	7.59720E-09
C1CL2	1.03221E-28	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	7.19712E-18
C1CL2H1	9.93648E-22	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	8.40085E-15	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.69262E-21
C1CL3	4.15024E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.48371E-23
C1CL3H1	5.93703E-22	C2H2	5.32069E-14	C6H6	4.26559E-18
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.04046E-18	CL	2.32946E-13
C1H1	1.00000E-30	C2H4	2.12066E-09	CL1H1	8.40998E-02
C1H2	4.30213E-25	C2H5	1.63582E-15	CL1TI1	2.38885E-30
C1H3	1.20391E-12	C2H6	1.07737E-07	CL2	2.29644E-15
C1H4	3.02076E-02	C3	1.00000E-30	CL2TI1	4.78334E-16
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	1.13309E-06
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	9.82858E-18	CL4TI1	3.15357E-02
C2CL1H1	4.32036E-20	C3H4_2	4.67846E-17	CL6TI2	5.64068E-08
C2CL1H3	3.38691E-14	C3H6	4.88667E-13	H	3.10389E-13
C2CL1H5	1.85147E-12	C3H6_1	7.60904E-17	H2	1.18293E-01
C2CL2	2.17453E-27	C3H6_2	4.98868E-13	TI	1.00000E-30
C2CL2H2_1_1C	1.25575E-20	C3H8	1.81343E-12		
C2CL2H2_CIS	1.04531E-20	C4	1.00000E-30		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -6.3793E-02, Mass 2.5538E-01 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	1.33569E+00	TI	0.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	-3.35687E-01		

THERMO-CALC (98.06.18:03.59) :500 *C, x(h)=-.22



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-2, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.73576E+01
Total Gibbs energy -2.07659E+05, Enthalpy -2.90780E+04, Volume 6.76584E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	5.9048E-01	2.0122E-09	-1.6199E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0028E-01	1.9612E-65	-1.2054E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.6937E-02	1.3407E-27	-5.0058E+05	SER
H	1.0000E-02	2.1283E-04	5.7972E-05	-7.8923E+04	SER
TI	1.9000E-01	1.9210E-01	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.7597E-01, Mass 3.8425E+01 Mass fractions:

AR	7.27750E-01	TI	1.99052E-02	C1H4	3.72867E-13
CL4TI1	2.46836E-01	H	5.50841E-03		

Constitution:

AR	8.26056E-01	C3H8	1.00000E-30	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.23887E-01	C3H6_2	1.00000E-30	C2CL2	1.00000E-30
CL6TI2	2.78406E-02	C3H6_1	1.00000E-30	C2CL1H5	1.00000E-30
CL3TI1	1.97428E-02	C3H6	1.00000E-30	C2CL1H3	1.00000E-30
CL4TI1	2.41973E-03	C3H4_2	1.00000E-30	C2CL1H1	1.00000E-30
CL1H1	4.23901E-05	C3H4_1	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL2TI1	1.12352E-05	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	3.78411E-10	C3	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1H4	1.05397E-12	C4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
CL1TI1	7.43727E-13	C2H5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
CL	1.21899E-13	C4H4	1.00000E-30	C1H1	1.00000E-30
TI	1.79606E-18	C2H3	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	2.28333E-19	C4H6_1	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
C1H3	5.80627E-20	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	5.62228E-21	C2CL6	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL1H2	5.37284E-27	C2CL5H1	1.00000E-30	C1CL2H1	1.00000E-30
C2H4	2.27106E-27	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C2H6	1.25133E-27	C2CL4H2	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1H2	5.42807E-29	C2CL4	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C2H2	2.03760E-29	C2CL3H3	1.00000E-30	C1CL1H1	1.00000E-30
C1CL2H2	1.78656E-29	C2CL3H1	1.00000E-30	C1CL1	1.00000E-30
C6H6	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C4H10_2	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C4H10_1	1.00000E-30	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C4	1.00000E-30	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles-1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

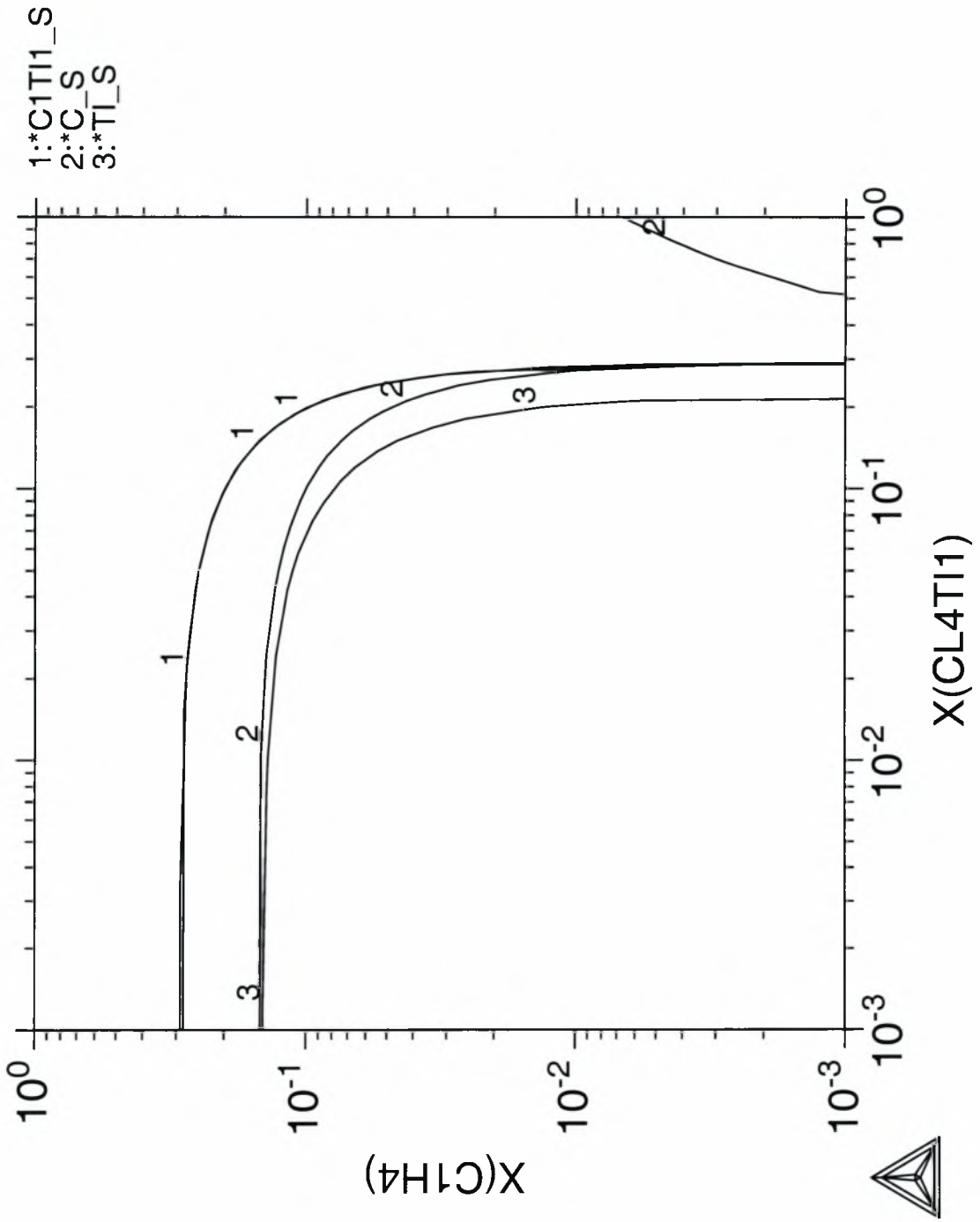
TI	7.99466E-01	AR	0.00000E+00	H	-6.73167E-02
C1H4	2.67851E-01	CL4TI1	0.00000E+00		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.2403E-01, Mass 5.9383E+00 Mass fractions:

TI	1.00000E+00	H	0.00000E+00	CL4TI1	0.00000E+00
AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:01.46) :700 *C. x(h)=.01



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.08728E+05, Enthalpy -2.93597E+04, Volume 6.88612E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	1.9770E-09	-1.6214E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	1.9346E-65	-1.2055E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	1.6905E-27	-4.9871E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	6.1431E-05	-7.8454E+04	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0060E+00, Mass 3.8455E+01 Mass fractions:

AR 7.27181E-01 C1H4 4.78138E-13 TI 1.98852E-02

CL4TI1 2.46643E-01 H 6.29040E-03

Constitution:

AR	8.11626E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	6.01262E-27	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	6.66720E-21	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.99247E-29	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	2.28804E-29	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	1.21483E-13
C1H1	1.00000E-30	C2H4	2.86362E-27	CL1H1	4.47664E-05
C1H2	6.09521E-29	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	7.41190E-13
C1H3	6.90894E-20	C2H6	1.77174E-27	CL2	2.26778E-19
C1H4	1.32897E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.11586E-05
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	1.95415E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.38688E-03
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.72757E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	4.00992E-10
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.39114E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	1.79606E-18
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

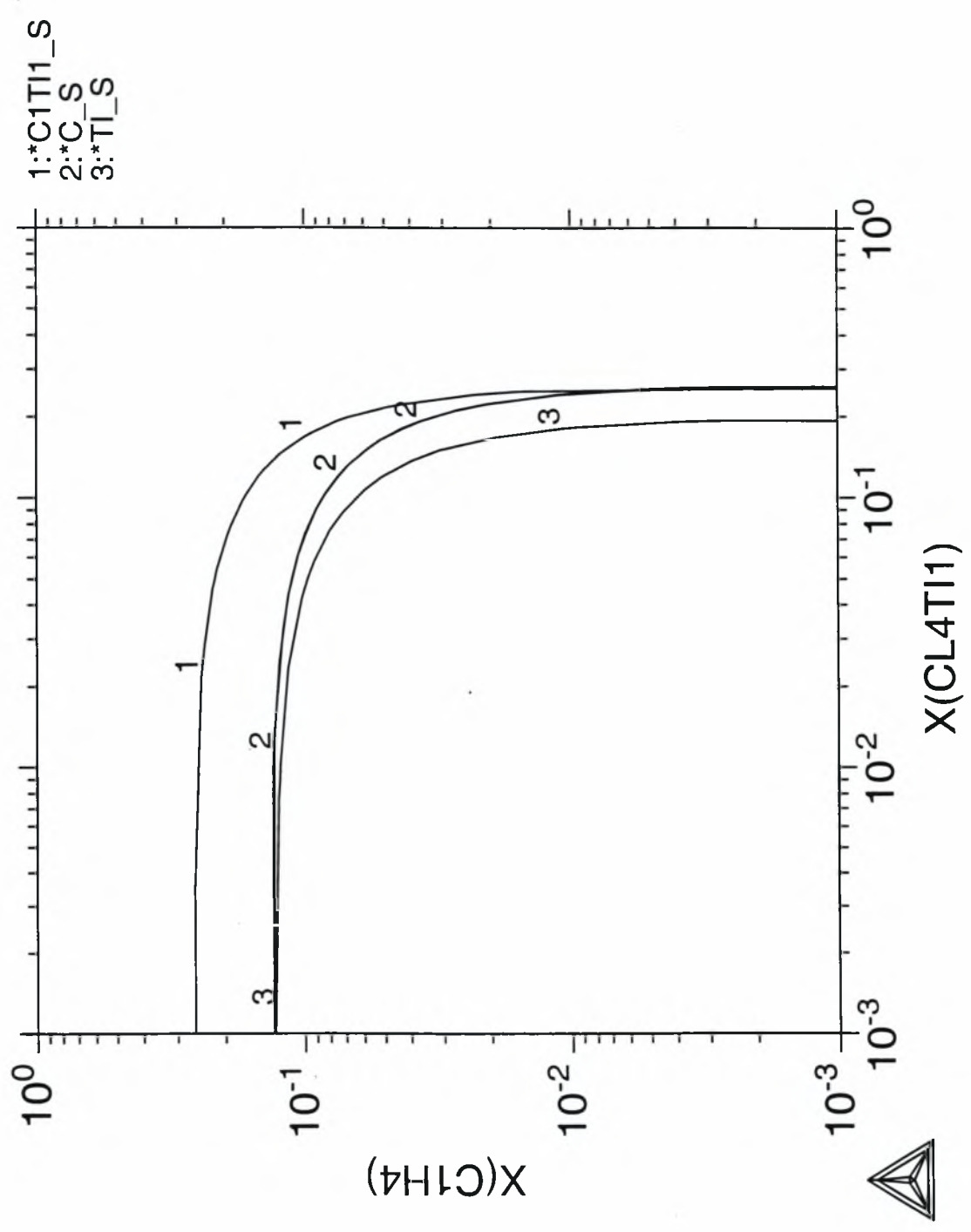
TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.4029E-02, Mass 4.5021E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.03) :700 *C,x(h)=-.04



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=7E-2, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.45452E+01
Total Gibbs energy -2.09785E+05, Enthalpy -2.96415E+04, Volume 7.00640E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.2776E-01	1.9431E-09	-1.6228E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1292E-01	1.9088E-65	-1.2056E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8006E-02	2.0667E-27	-4.9708E+05	SER
H	7.0000E-02	1.5839E-03	6.4596E-05	-7.8047E+04	SER
TI	1.3000E-01	1.3973E-01	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0360E+00, Mass 3.8485E+01 Mass fractions:
AR 7.26613E-01 C1H4 5.94300E-13 TI 1.98654E-02
CL4TI1 2.46450E-01 H 7.07117E-03

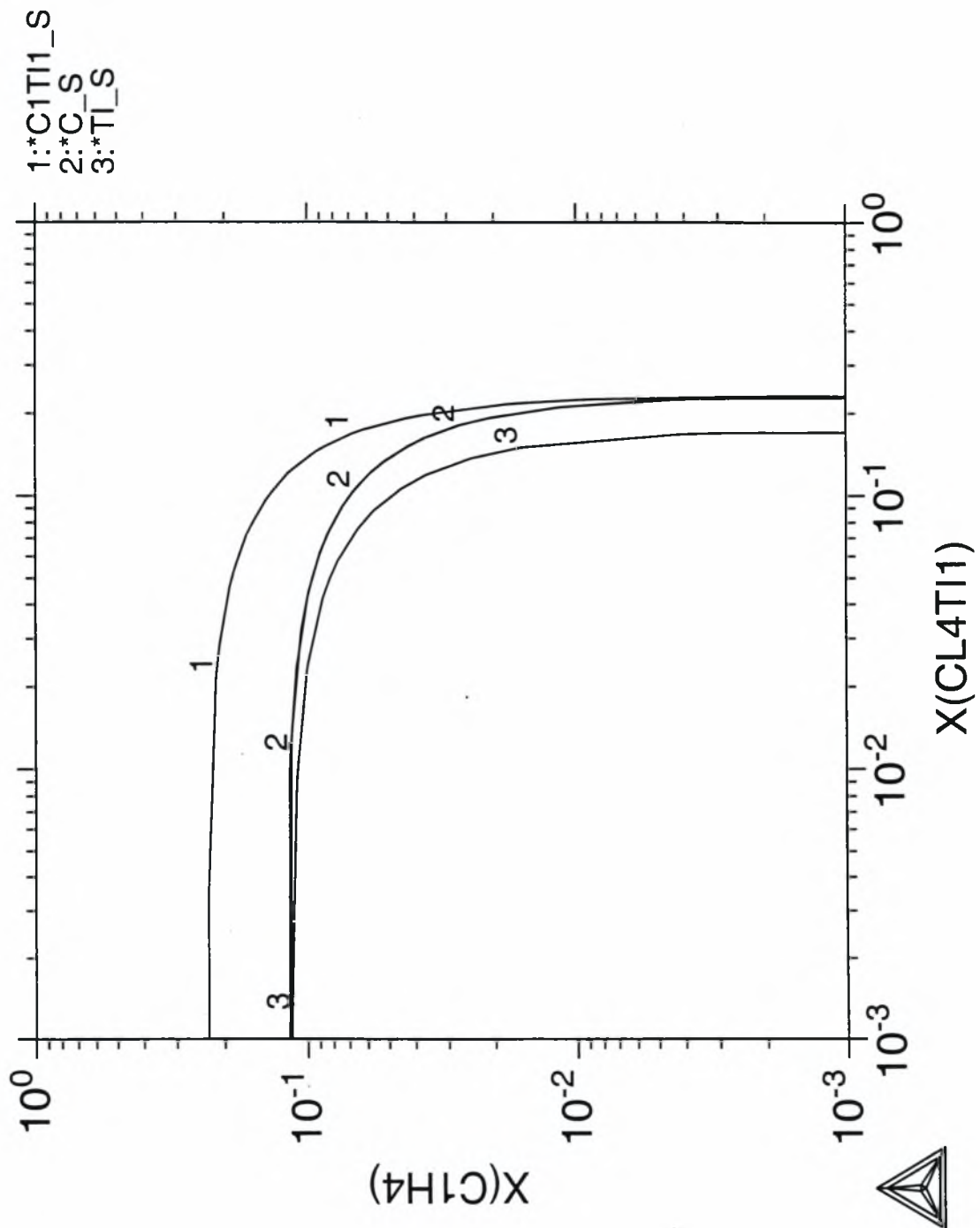
Constitution:

AR	7.97693E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	6.62582E-27	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	7.72569E-21	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.18831E-29	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	2.52987E-29	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	1.21075E-13
C1H1	1.00000E-30	C2H4	3.50096E-27	CL1H1	4.69149E-05
C1H2	6.73945E-29	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	7.38703E-13
C1H3	8.03277E-20	C2H6	2.39501E-27	CL2	2.25259E-19
C1H4	1.62475E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.10839E-05
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	1.93454E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.35501E-03
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.67311E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	4.21651E-10
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.53817E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	1.79606E-18
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles-1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 6.4033E-02, Mass 3.0659E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.15) :700 *C, x(h)=.07



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-1, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.31391E+01
Total Gibbs energy -2.10830E+05, Enthalpy -2.99235E+04, Volume 7.12668E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.4822E-01	1.9103E-09	-1.6242E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1986E-01	1.8837E-65	-1.2057E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8593E-02	2.4662E-27	-4.9565E+05	SER
H	1.0000E-01	2.3364E-03	6.7513E-05	-7.7690E+04	SER
TI	1.0000E-01	1.1099E-01	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0660E+00, Mass 3.8515E+01 Mass fractions:

AR 7.26046E-01 C1H4 7.20768E-13 TI 1.98456E-02

CL4TI1 2.46258E-01 H 7.85072E-03

Constitution:

AR	7.84231E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	7.21393E-27	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	8.79131E-21	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.37468E-29	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	2.76355E-29	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	1.20675E-13
C1H1	1.00000E-30	C2H4	4.17757E-27	CL1H1	4.88718E-05
C1H2	7.36195E-29	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	7.36264E-13
C1H3	9.17103E-20	C2H6	3.12185E-27	CL2	2.23774E-19
C1H4	1.93875E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.10108E-05
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	1.91544E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.32406E-03
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.62059E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	4.40695E-10
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.68025E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	1.79606E-18
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

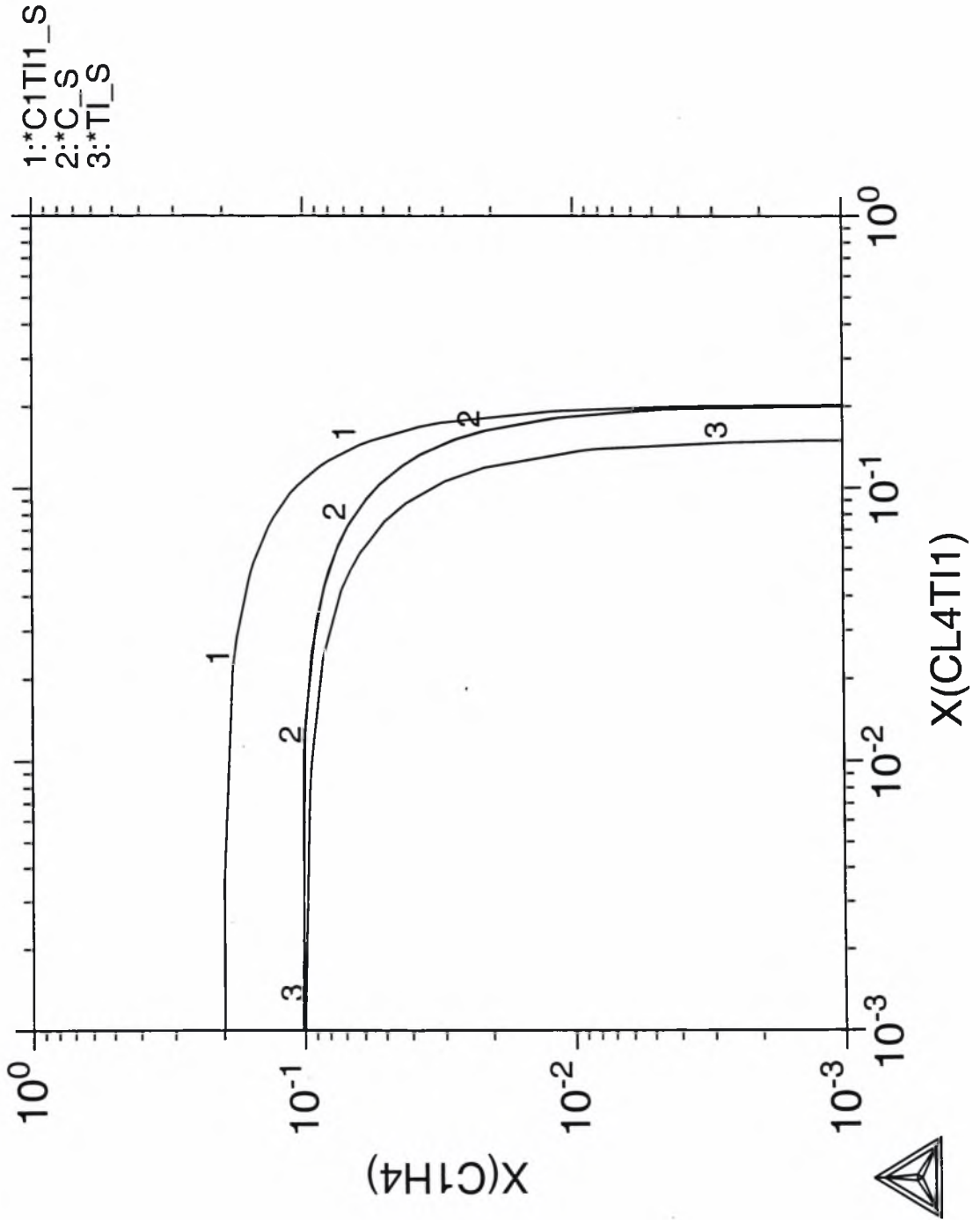
TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 3.4036E-02, Mass 1.6296E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:05.08) :700 *C, x(h)=.1



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.3E-1, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.17329E+01
Total Gibbs energy -2.11865E+05, Enthalpy -3.02057E+04, Volume 7.24695E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.7006E-01	1.8786E-09	-1.6255E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.2727E-01	1.8593E-65	-1.2058E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9219E-02	2.8859E-27	-4.9438E+05	SER
H	1.3000E-01	3.1397E-03	7.0219E-05	-7.7372E+04	SER
TI	7.0000E-02	8.0311E-02	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00
Number of moles	1.0960E+00,	Mass 3.8545E+01	Mass fractions:	
AR	7.25479E-01	C1H4 8.56997E-13	TI	1.98260E-02
CL4TI1	2.46066E-01	H 8.62906E-03		

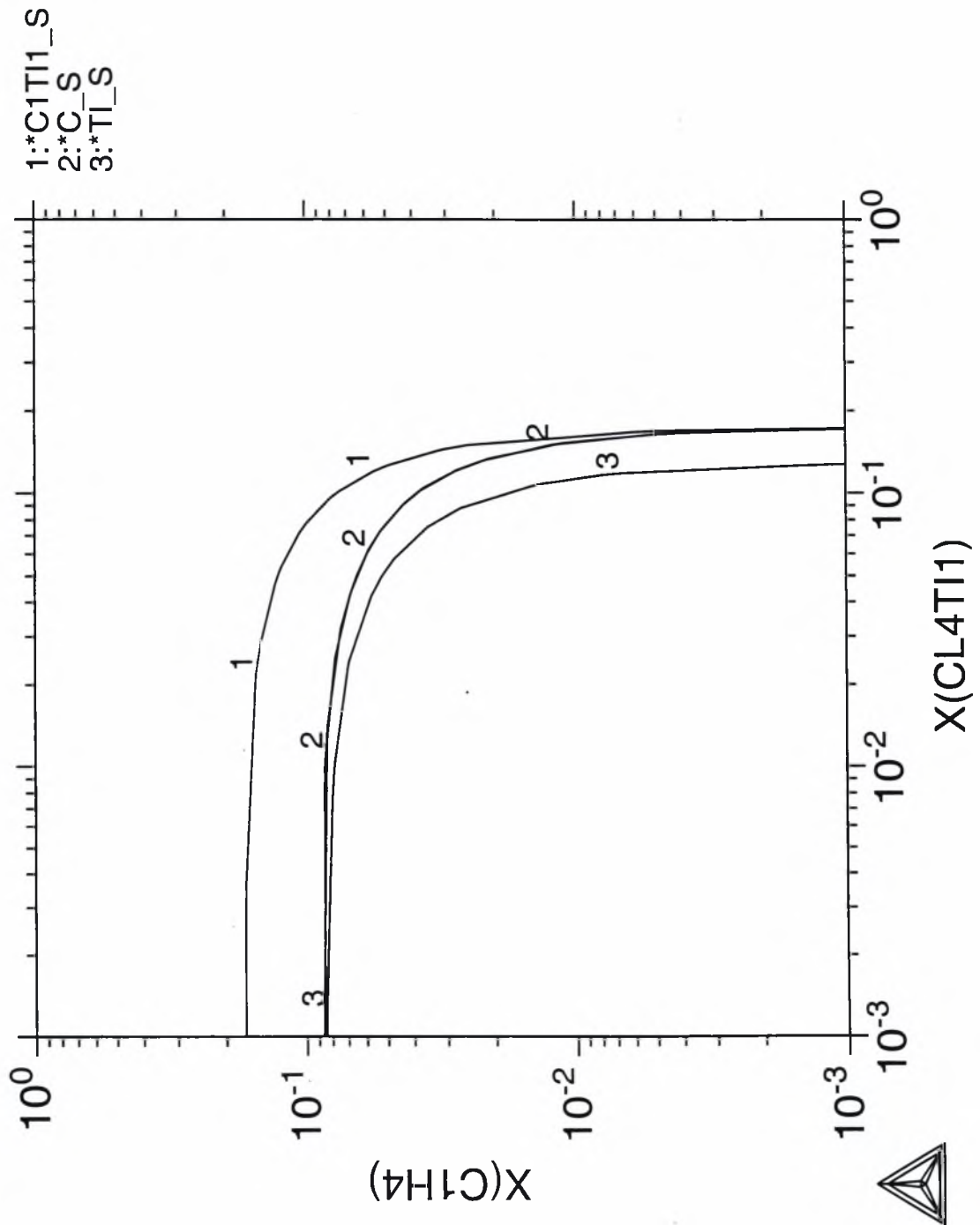
Constitution:

AR	7.71216E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	7.77831E-27	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	9.85896E-21	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.55214E-29	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	2.98947E-29	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	1.00000E-30	CL	1.20283E-13
C1H1	1.00000E-30	C2H4	4.88854E-27	CL1H1	5.06650E-05
C1H2	7.96380E-29	C2H5	1.00000E-30	CL1TI1	7.33871E-13
C1H3	1.03183E-19	C2H6	3.95180E-27	CL2	2.22321E-19
C1H4	2.26870E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.09394E-05
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	1.89683E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.29399E-03
C2CL1H1	1.00000E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.56990E-02
C2CL1H3	1.00000E-30	C3H6	1.00000E-30	H	4.58354E-10
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.81761E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	1.79606E-18
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00
Number of moles	-1.0000E-01,	Mass 2.9945E+00	Mass fractions:	
AR	0.00000E+00	C1H4 2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H -6.73167E-02		

TI_S#1	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00
Number of moles	4.0394E-03,	Mass 1.9341E-01	Mass fractions:	
AR	0.00000E+00	C1H4 0.00000E+00	TI	1.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H 0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:02.44) :700 *C, x(h)=-.13



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.10151E+05, Enthalpy -2.64759E+04, Volume 7.43827E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	1.8303E-09	-1.6276E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	3.8419E-64	-1.1813E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	5.0624E-18	-3.2218E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	6.8742E-05	-7.7544E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	2.5651E-12	-2.1591E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0940E+00, Mass 3.7620E+01 Mass fractions:

AR	7.43316E-01	C1H4	1.58100E-03	TI	-6.25959E-03
CL4TI1	2.52115E-01	H	9.24761E-03		

Constitution:

AR	7.51379E-01	C2CL2H2_TRAN	2.53980E-19	C4H10_1	2.16566E-18
C	1.00000E-30	C2CL2H4	3.95301E-19	C4H10_2	9.85518E-19
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.07323E-21
C1CL1	2.51195E-25	C2CL3H1	1.28945E-24	C4H4	3.01854E-19
C1CL1H1	1.00438E-21	C2CL3H3	4.29388E-26	C4H6_1	6.75503E-19
C1CL1H2	6.34556E-15	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	9.04149E-17
C1CL1H3	7.87385E-09	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	4.57527E-10
C1CL2	2.80753E-24	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.63806E-17
C1CL2H1	2.35346E-19	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	9.27974E-15	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	9.31712E-21
C1CL3	4.83737E-27	C2H1	1.16952E-24	C6CL1H5	5.65841E-22
C1CL3H1	2.35367E-21	C2H2	1.04502E-10	C6H6	1.05322E-16
C1CL4	1.62152E-29	C2H3	5.53263E-15	CL	5.36108E-11
C1H1	2.71017E-27	C2H4	1.63777E-08	CL1H1	2.21069E-02
C1H2	1.45767E-19	C2H5	7.55704E-14	CL1TI1	1.71267E-19
C1H3	1.84892E-10	C2H6	1.26886E-08	CL2	4.41647E-14
C1H4	3.97978E-03	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.13787E-09
C2	1.00000E-30	C3H1	1.87356E-26	CL3TI1	8.79378E-04
C2CL1	9.64748E-30	C3H4_1	7.24018E-15	CL4TI1	4.74008E-02
C2CL1H1	2.18684E-16	C3H4_2	2.76106E-14	CL6TI2	5.52346E-05
C2CL1H3	4.23639E-13	C3H6	1.68785E-12	H	4.48718E-10
C2CL1H5	3.71233E-13	C3H6_1	7.48764E-16	H2	1.74199E-01
C2CL2	3.84326E-23	C3H6_2	1.70743E-12	TI	9.40430E-28
C2CL2H2_1_1C	3.41669E-19	C3H8	1.46089E-13		
C2CL2H2_CIS	2.94217E-19	C4	1.00000E-30		

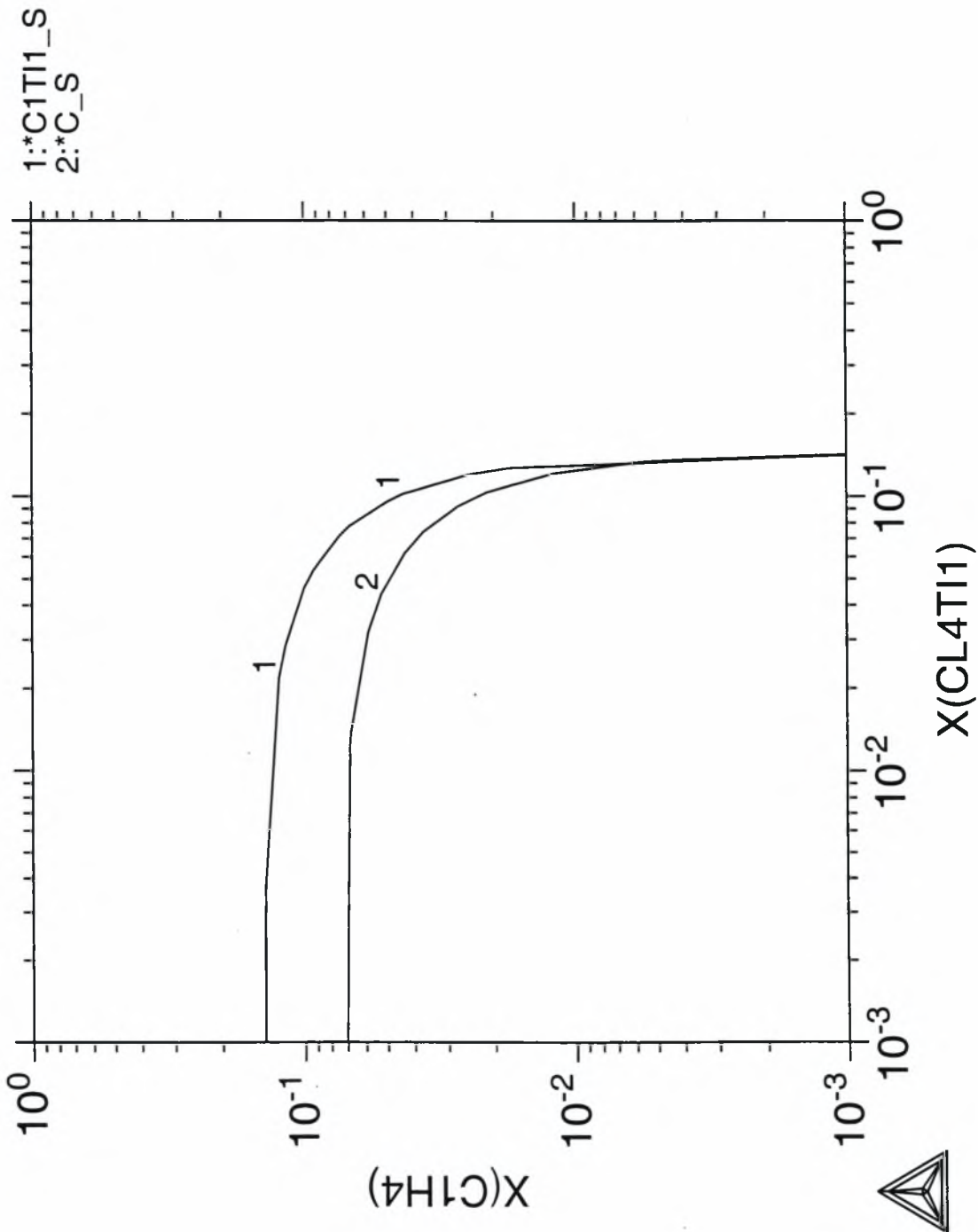
C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -8.9837E-02, Mass 2.6902E+00 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -4.1221E-03, Mass 1.6502E-02 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	1.33569E+00	TI	0.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	-3.35687E-01		

THERMO-CALC (98.06.18:03.27) :700 *C, x(h)=-.16



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.9E-1, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.89206E+01
Total Gibbs energy -2.05996E+05, Enthalpy -2.12639E+04, Volume 7.55525E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.1848E-01	1.8019E-09	-1.6289E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.4369E-01	3.7634E-64	-1.1815E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.0608E-02	5.7514E-18	-3.2115E+05	SER
H	1.9000E-01	4.9203E-03	7.0971E-05	-7.7286E+04	SER
TI	1.0000E-02	1.2302E-02	2.5651E-12	-2.1591E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1220E+00, Mass 3.7646E+01 Mass fractions:

AR	7.42794E-01	C1H4	1.82316E-03	TI	-6.53893E-03
CL4TI1	2.51938E-01	H	9.98317E-03		

Constitution:

AR	7.39745E-01	C2CL2H2_TRAN	2.67935E-19	C4H10_1	2.97948E-18
C	1.00000E-30	C2CL2H4	4.44495E-19	C4H10_2	1.35586E-18
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.14394E-21
C1CL1	2.49902E-25	C2CL3H1	1.31080E-24	C4H4	3.42939E-19
C1CL1H1	1.03160E-21	C2CL3H3	4.65257E-26	C4H6_1	8.18008E-19
C1CL1H2	6.72883E-15	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.09489E-16
C1CL1H3	8.62009E-09	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	5.90551E-10
C1CL2	2.77871E-24	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	2.11431E-17
C1CL2H1	2.40481E-19	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	9.78959E-15	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.20260E-20
C1CL3	4.76308E-27	C2H1	1.20743E-24	C6CL1H5	6.60281E-22
C1CL3H1	2.39265E-21	C2H2	1.11387E-10	C6H6	1.27541E-16
C1CL4	1.58840E-29	C2H3	6.08831E-15	CL	5.33349E-11
C1H1	2.79803E-27	C2H4	1.86069E-08	CL1H1	2.27060E-02
C1H2	1.55370E-19	C2H5	8.86395E-14	CL1TI1	1.70385E-19
C1H3	2.03462E-10	C2H6	1.53654E-08	CL2	4.37113E-14
C1H4	4.52146E-03	C3	1.00000E-30	CL2TI1	1.12619E-09
C2	1.00000E-30	C3H1	1.93430E-26	CL3TI1	8.65872E-04
C2CL1	9.59784E-30	C3H4_1	8.22563E-15	CL4TI1	4.64327E-02
C2CL1H1	2.24612E-16	C3H4_2	3.13686E-14	CL6TI2	5.35510E-05
C2CL1H3	4.63789E-13	C3H6	2.04392E-12	H	4.63264E-10
C2CL1H5	4.33192E-13	C3H6_1	9.06724E-16	H2	1.85676E-01
C2CL2	3.80381E-23	C3H6_2	2.06763E-12	TI	9.40430E-28
C2CL2H2_1_1C	3.60441E-19	C3H8	1.88564E-13		
C2CL2H2_CIS	3.10382E-19	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -3.0283E-02, Mass 9.0682E-01 Mass fractions:

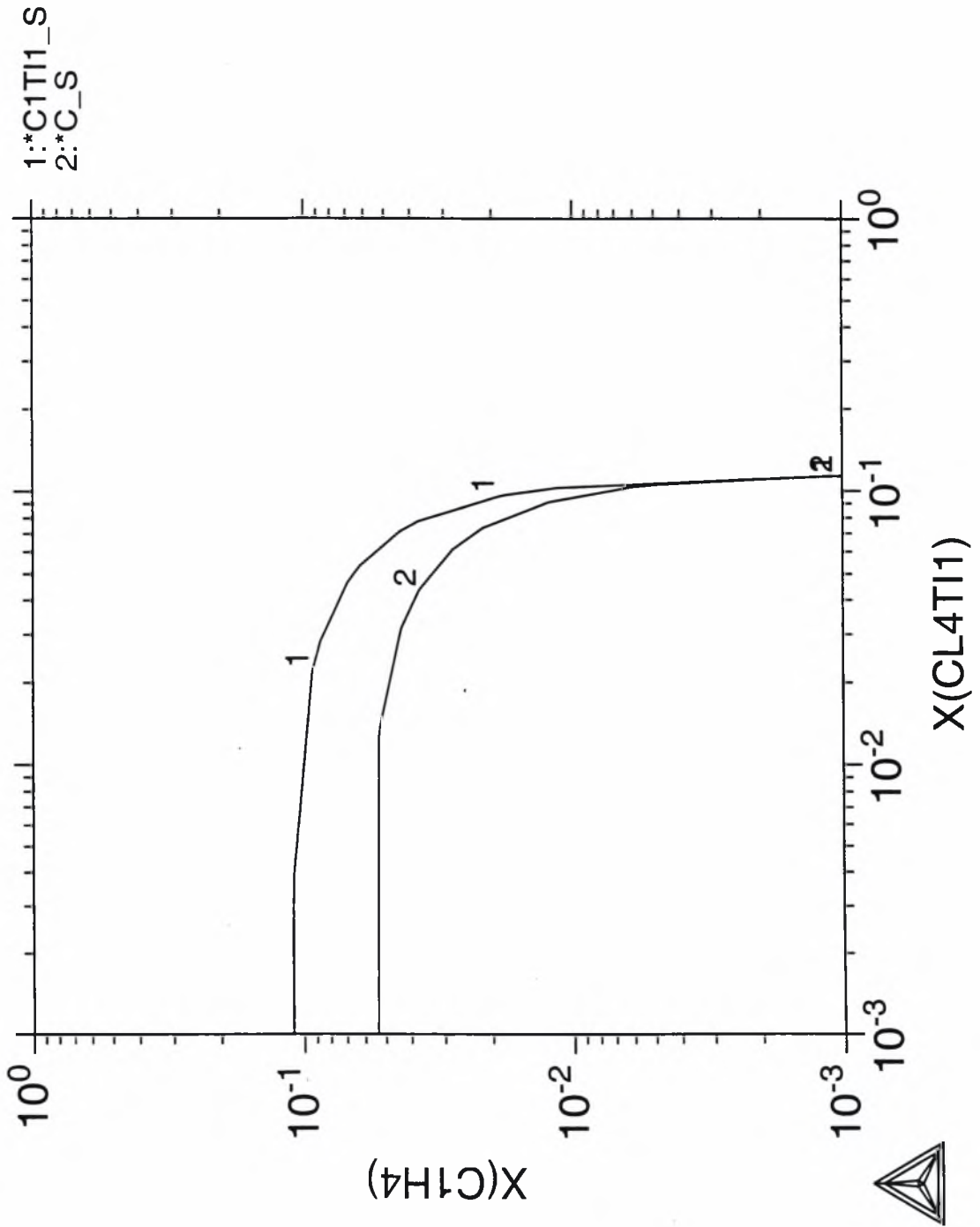
AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.1740E-02, Mass 3.6727E-01 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	1.33569E+00	TI	0.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	-3.35687E-01		

THERMO-CALC (98.06.18:03.39) :700 *C, x(h)=.19



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=2.2E-1, T=973, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.75144E+01
Total Gibbs energy -2.01433E+05, Enthalpy -1.30997E+04, Volume 7.79670E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.4541E-01	1.7461E-09	-1.6314E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.5283E-01	2.4776E-64	-1.1848E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.1381E-02	4.6371E-18	-3.2289E+05	SER
H	2.2000E-01	5.9107E-03	6.7251E-05	-7.7721E+04	SER
TI	-2.0000E-02	-2.5526E-02	7.9748E-15	-2.6262E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.1393E+00, Mass 3.6957E+01 Mass fractions:

AR	7.56659E-01	C1H4	1.54524E-03	TI	-2.59114E-02
CL4TI1	2.56641E-01	H	1.10661E-02		

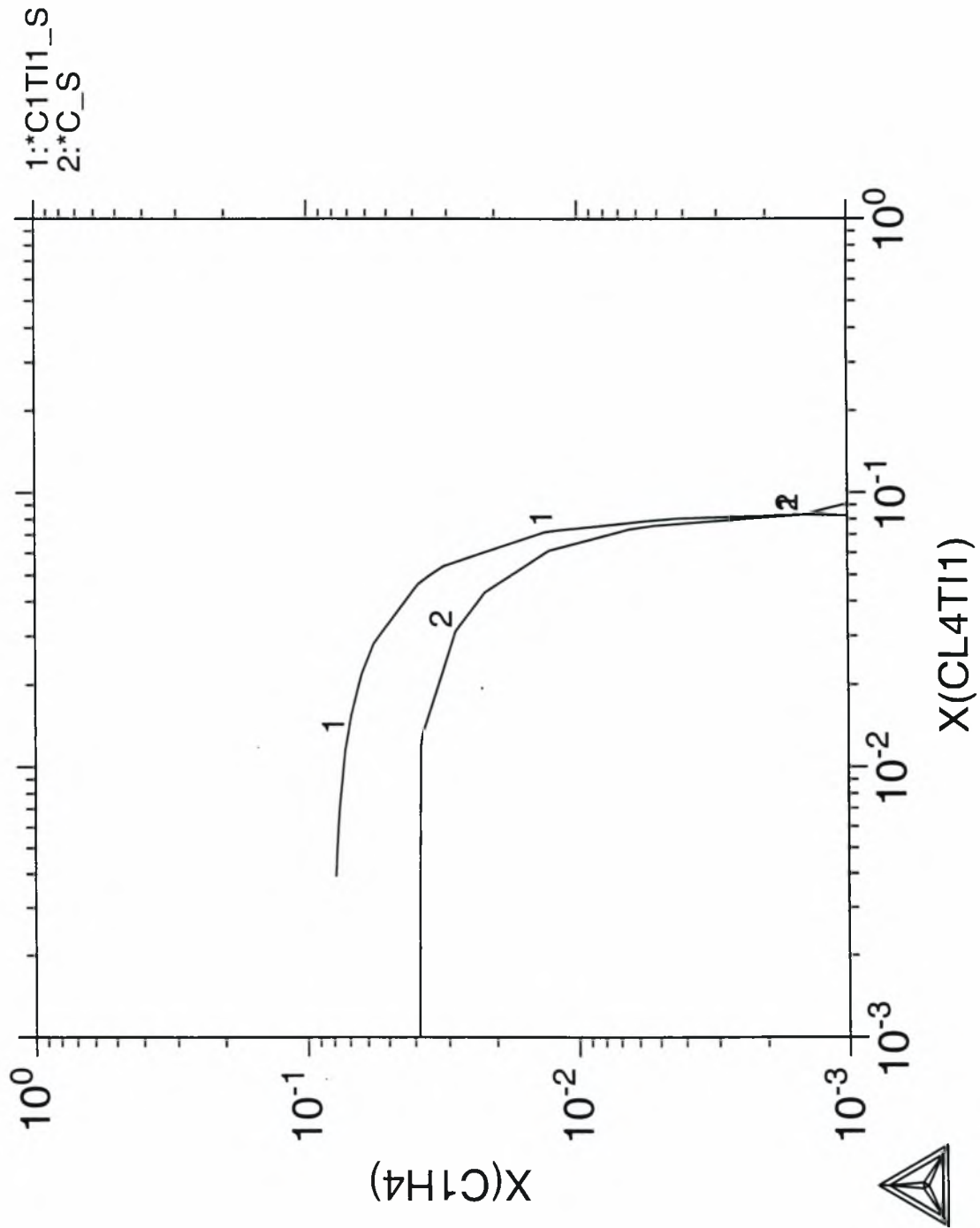
Constitution:

AR	7.16836E-01	C2CL2H2_TRAN	3.50095E-18	C4H10_1	1.73909E-18
C	1.00000E-30	C2CL2H4	5.21508E-18	C4H10_2	7.91403E-19
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	5.36505E-30	C4H2	1.02716E-21
C1CL1	9.53301E-25	C2CL3H1	6.89502E-23	C4H4	2.76497E-19
C1CL1H1	3.72900E-21	C2CL3H3	2.19750E-24	C4H6_1	5.92198E-19
C1CL1H2	2.30482E-14	C2CL4	3.82409E-30	C4H6_2	7.92647E-17
C1CL1H3	2.79787E-08	C2CL4H2	4.64347E-30	C4H8	3.83887E-10
C1CL2	4.04356E-23	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.37441E-17
C1CL2H1	3.31604E-18	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.27915E-13	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	7.81751E-21
C1CL3	2.64404E-25	C2H1	1.14414E-24	C6CL1H5	1.92434E-21
C1CL3H1	1.25857E-19	C2H2	1.00017E-10	C6H6	9.23334E-17
C1CL4	3.36358E-27	C2H3	5.18026E-15	CL	2.03457E-10
C1H1	2.65137E-27	C2H4	1.50019E-08	CL1H1	8.20767E-02
C1H2	1.39510E-19	C2H5	6.77203E-14	CL1TI1	2.02073E-21
C1H3	1.73116E-10	C2H6	1.11238E-08	CL2	6.36085E-13
C1H4	3.64546E-03	C3	1.00000E-30	CL2TI1	5.09503E-11
C2	1.00000E-30	C3H1	1.83291E-26	CL3TI1	1.49434E-04
C2CL1	3.66129E-29	C3H4_1	6.63197E-15	CL4TI1	3.05689E-02
C2CL1H1	8.11916E-16	C3H4_2	2.52912E-14	CL6TI2	1.59500E-06
C2CL1H3	1.50534E-12	C3H6	1.47970E-12	H	4.38982E-10
C2CL1H5	1.26250E-12	C3H6_1	6.56424E-16	H2	1.66721E-01
C2CL2	5.53528E-22	C3H6_2	1.49686E-12	TI	2.92376E-30
C2CL2H2_1_1C	4.70969E-18	C3H8	1.22576E-13		
C2CL2H2_CIS	4.05559E-18	C4	1.00000E-30		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.3932E-01, Mass 5.5775E-01 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	1.33569E+00	TI	0.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	-3.35687E-01		

THERMO-CALC (98.06.18:04.02) :700 *C, x(h)=.22



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-2, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.73576E+01
Total Gibbs energy -2.45365E+05, Enthalpy -1.90234E+04, Volume 8.34736E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	5.9048E-01	1.4041E-09	-1.9880E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0028E-01	4.0207E-59	-1.3114E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.6937E-02	1.7957E-26	-5.7817E+05	SER
H	1.0000E-02	2.1283E-04	4.5082E-05	-9.7598E+04	SER
TI	1.9000E-01	1.9210E-01	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.7587E-01, Mass 3.8420E+01 Mass fractions:

AR	7.27848E-01	C1H4	2.67129E-12	TI	1.97744E-02
CL4TI1	2.46869E-01	H	5.50914E-03		

Constitution:

AR	8.07174E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	8.76633E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.67893E-27	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.50024E-22	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	2.08011E-18	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.87674E-28	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	3.23705E-25	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	5.22452E-24	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	3.81791E-28	CL	9.65573E-11
C1H1	1.63911E-29	C2H4	1.12016E-23	CL1H1	3.27894E-04
C1H2	8.46455E-24	C2H5	1.21344E-28	CL1TI1	8.74309E-10
C1H3	4.92333E-17	C2H6	2.93579E-25	CL2	7.51780E-16
C1H4	7.37722E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	3.36020E-04
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.41109E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.77344E-03
C2CL1H1	1.38701E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	4.36579E-03
C2CL1H3	2.72613E-29	C3H6	1.00000E-30	H	4.07706E-08
C2CL1H5	1.00000E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.20912E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.43370E-14
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

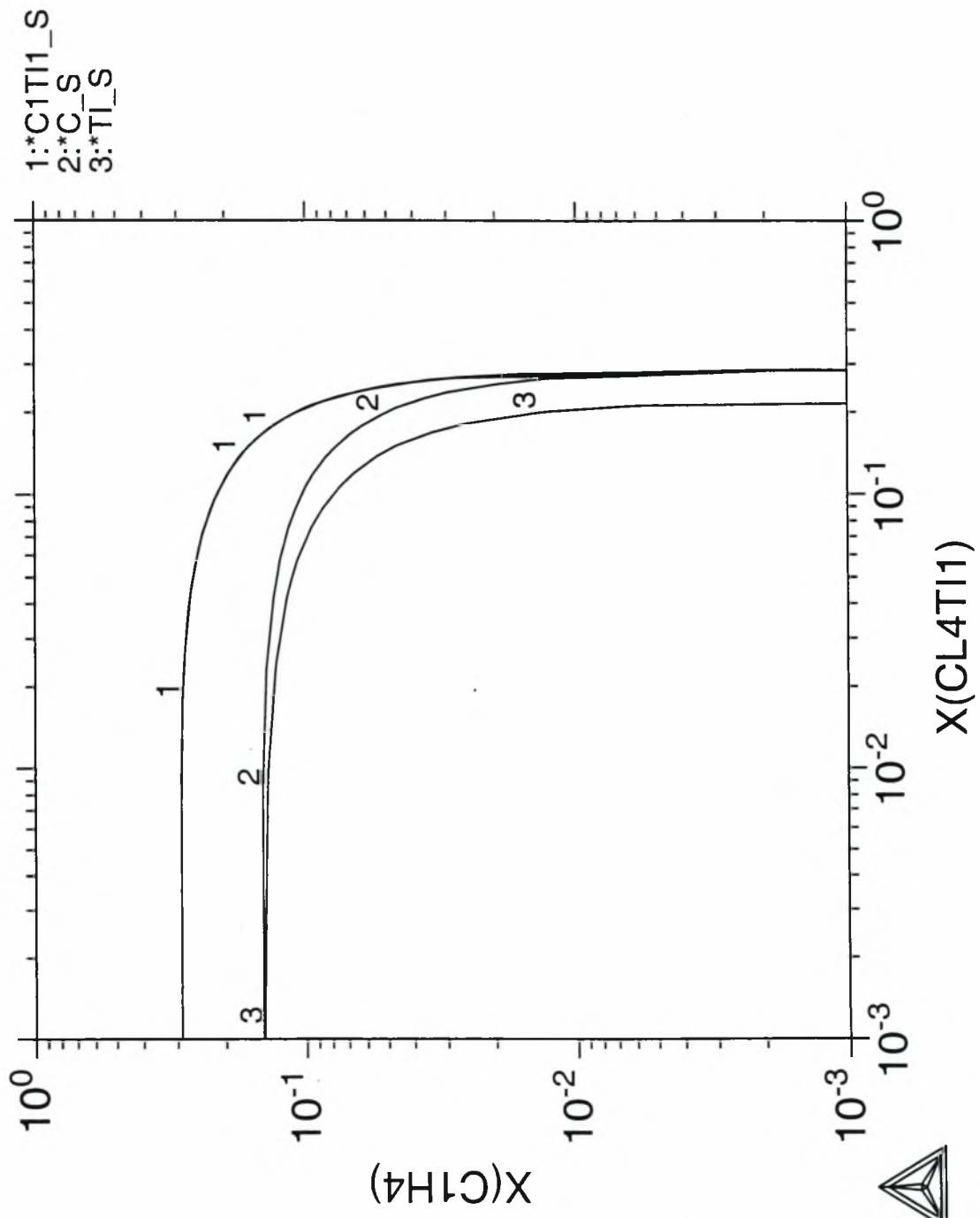
AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.2413E-01, Mass 5.9435E+00 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00	TI	1.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:01.50) :900 *C, x(h)=.01



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.46587E+05, Enthalpy -1.94131E+04, Volume 8.49229E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	1.3801E-09	-1.9897E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	3.9393E-59	-1.3116E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	2.2664E-26	-5.7590E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	4.7784E-05	-9.7030E+04	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0059E+00, Mass 3.8450E+01 Mass fractions:
AR 7.27278E-01 C1H4 3.42738E-12 TI 1.97545E-02
CL4TI1 2.46676E-01 H 6.29124E-03

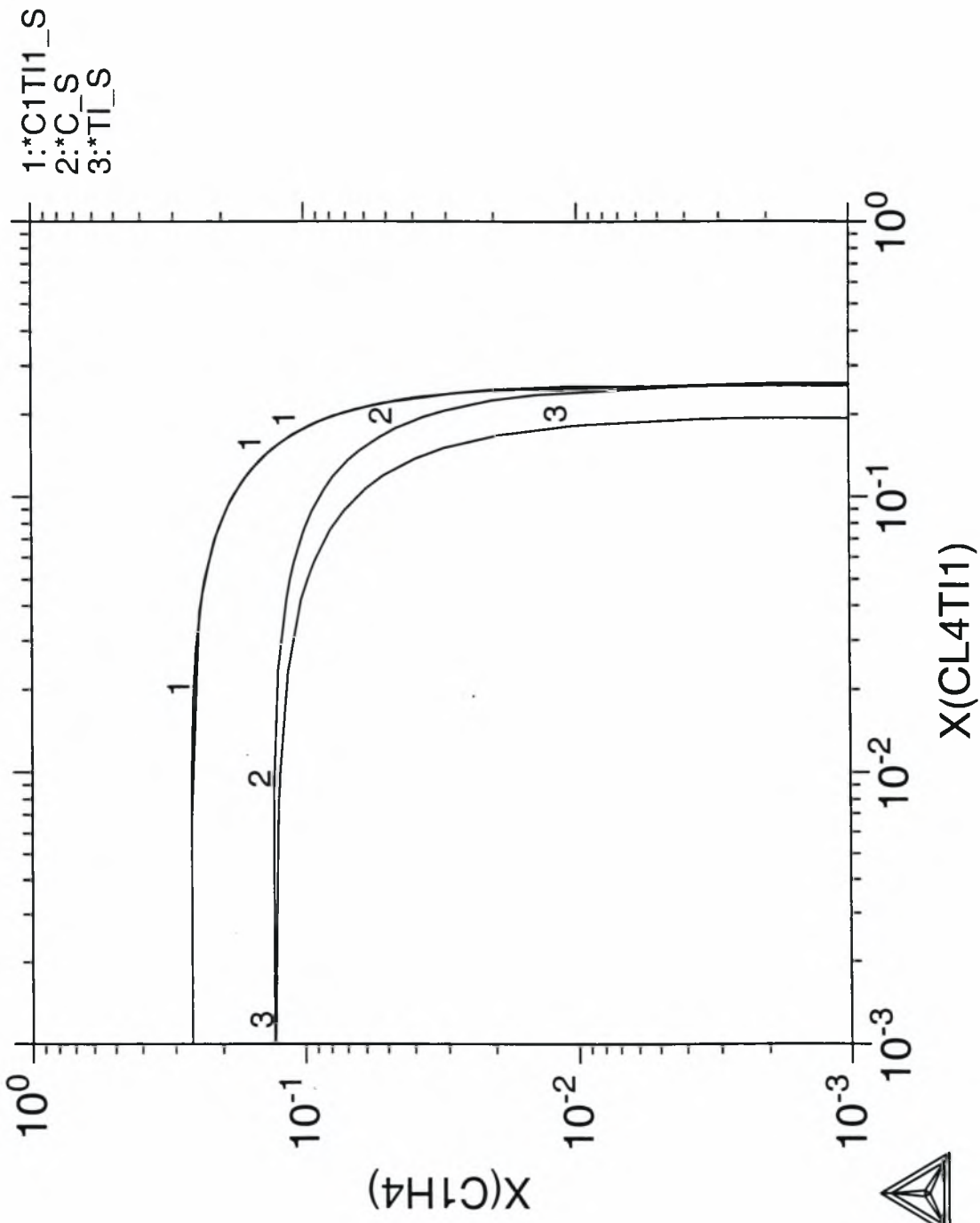
Constitution:

AR	7.93398E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	8.72159E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.77046E-27	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.67684E-22	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	2.46429E-18	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	4.06722E-28	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	3.59962E-25	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	5.86946E-24	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	4.54626E-28	CL	9.60645E-11
C1H1	1.73733E-29	C2H4	1.41378E-23	CL1H1	3.45770E-04
C1H2	9.50946E-24	C2H5	1.62330E-28	CL1TI1	8.69847E-10
C1H3	5.86256E-17	C2H6	4.16276E-25	CL2	7.44125E-16
C1H4	9.31102E-12	C3	1.00000E-30	CL2TI1	3.32599E-04
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.31342E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.71725E-03
C2CL1H1	1.46263E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	4.23378E-03
C2CL1H3	3.22963E-29	C3H6	1.00000E-30	H	4.32139E-08
C2CL1H5	1.11648E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.35838E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.43370E-14
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.4136E-02, Mass 4.5072E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.06) :900 *C, x(h)=.04



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=7E-2, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.45452E+01

Total Gibbs energy -2.47793E+05, Enthalpy -1.98032E+04, Volume 8.63721E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.2776E-01	1.3569E-09	-1.9914E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1292E-01	3.8607E-59	-1.3118E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8006E-02	2.7734E-26	-5.7393E+05	SER
H	7.0000E-02	1.5839E-03	5.0257E-05	-9.6538E+04	SER
TI	1.3000E-01	1.3973E-01	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0359E+00, Mass 3.8480E+01

Mass fractions:

AR 7.26710E-01 C1H4 4.26224E-12 TI 1.97349E-02

CL4TI1 2.46483E-01 H 7.07211E-03

Constitution:

AR	7.80086E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	8.67777E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.85274E-27	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.84560E-22	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	2.85269E-18	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	4.23487E-28	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	3.94199E-25	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	6.49280E-24	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	5.28938E-28	CL	9.55819E-11
C1H1	1.82726E-29	C2H4	1.73002E-23	CL1H1	3.61841E-04
C1H2	1.05194E-23	C2H5	2.08921E-28	CL1TI1	8.65477E-10
C1H3	6.82084E-17	C2H6	5.63486E-25	CL2	7.36668E-16
C1H4	1.13937E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	3.29266E-04
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.21875E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.66306E-03
C2CL1H1	1.53061E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	4.10777E-03
C2CL1H3	3.73866E-29	C3H6	1.00000E-30	H	4.54506E-08
C2CL1H5	1.42971E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.50264E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.43370E-14
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

CL1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00

Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

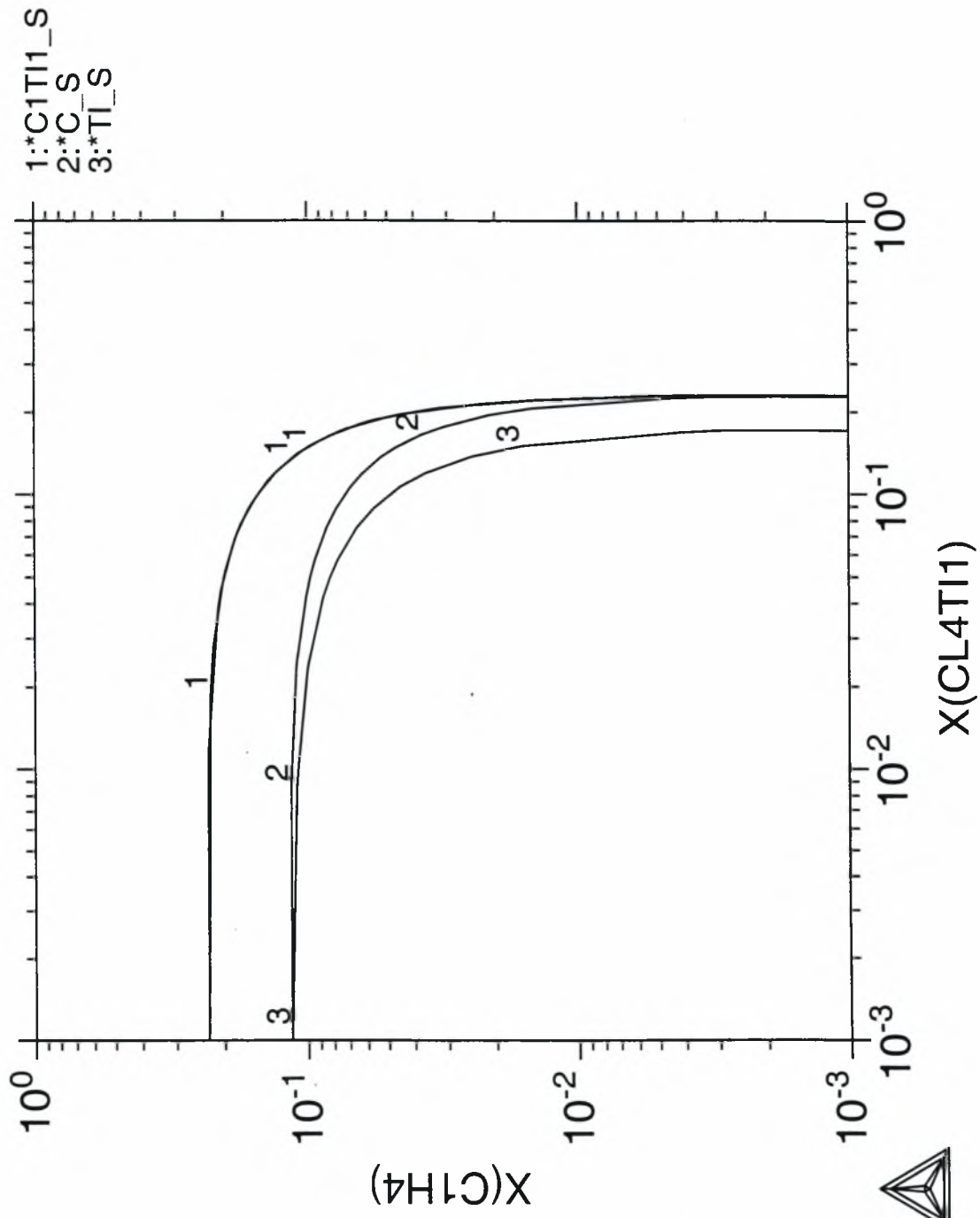
Number of moles 6.4140E-02, Mass 3.0710E+00

Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.20) :900 *C, x(h)=.07



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-1, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.31391E+01
Total Gibbs energy -2.48985E+05, Enthalpy -2.01936E+04, Volume 8.78211E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.4822E-01	1.3346E-09	-1.9930E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1986E-01	3.7849E-59	-1.3120E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8593E-02	3.3123E-26	-5.7220E+05	SER
H	1.0000E-01	2.3364E-03	5.2538E-05	-9.6105E+04	SER
TI	1.0000E-01	1.1099E-01	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0659E+00, Mass 3.8510E+01 Mass fractions:
AR 7.26142E-01 C1H4 5.17176E-12 TI 1.97157E-02
CL4TI1 2.46290E-01 H 7.85176E-03

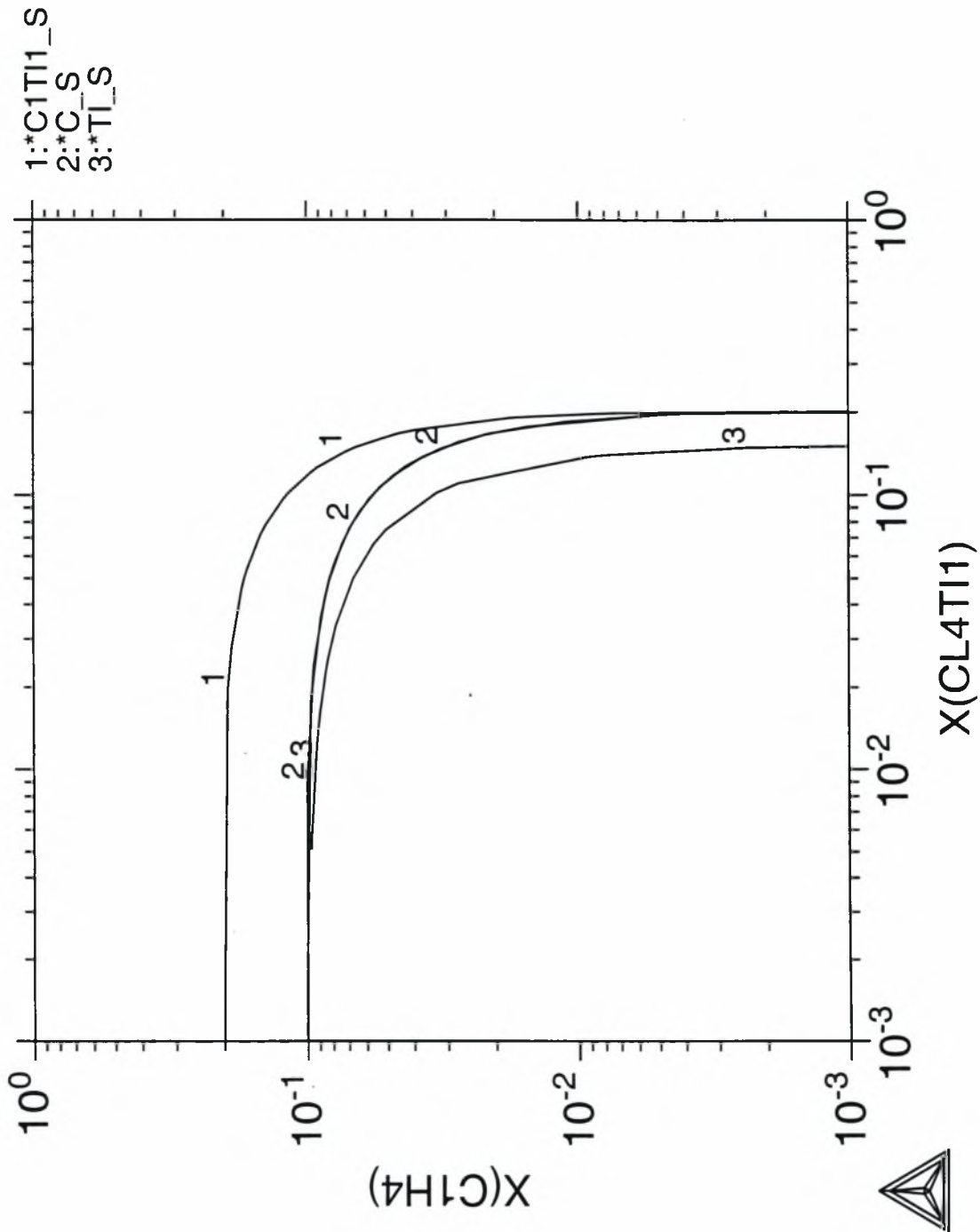
Constitution:

AR	7.67215E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	8.63486E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	1.92726E-27	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	2.00697E-22	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	3.24293E-18	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	4.38342E-28	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	4.26547E-25	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.00000E-30	C2H2	7.09560E-24	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	6.04283E-28	CL	9.51092E-11
C1H1	1.91020E-29	C2H4	2.06616E-23	CL1H1	3.76394E-04
C1H2	1.14960E-23	C2H5	2.60840E-28	CL1TI1	8.61197E-10
C1H3	7.79244E-17	C2H6	7.35452E-25	CL2	7.29400E-16
C1H4	1.36075E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	3.26017E-04
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.12695E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	2.61077E-03
C2CL1H1	1.59217E-30	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	3.98738E-03
C2CL1H3	4.25010E-29	C3H6	1.00000E-30	H	4.75137E-08
C2CL1H5	1.77619E-30	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.64215E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.43370E-14
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

CLTI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 3.4143E-02, Mass 1.6348E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.32) :900 *C, x(h)=.1



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.3E-1, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.17329E+01
Total Gibbs energy -2.50165E+05, Enthalpy -2.05843E+04, Volume 8.92700E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.7006E-01	1.3129E-09	-1.9946E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.2727E-01	3.7117E-59	-1.3122E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9219E-02	3.8792E-26	-5.7066E+05	SER
H	1.3000E-01	3.1397E-03	5.4655E-05	-9.5720E+04	SER
TI	7.0000E-02	8.0311E-02	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0959E+00, Mass 3.8540E+01 Mass fractions:
AR 7.25575E-01 TI 1.96968E-02 C1H4 6.15207E-12
CL4TI1 2.46098E-01 H 8.63019E-03

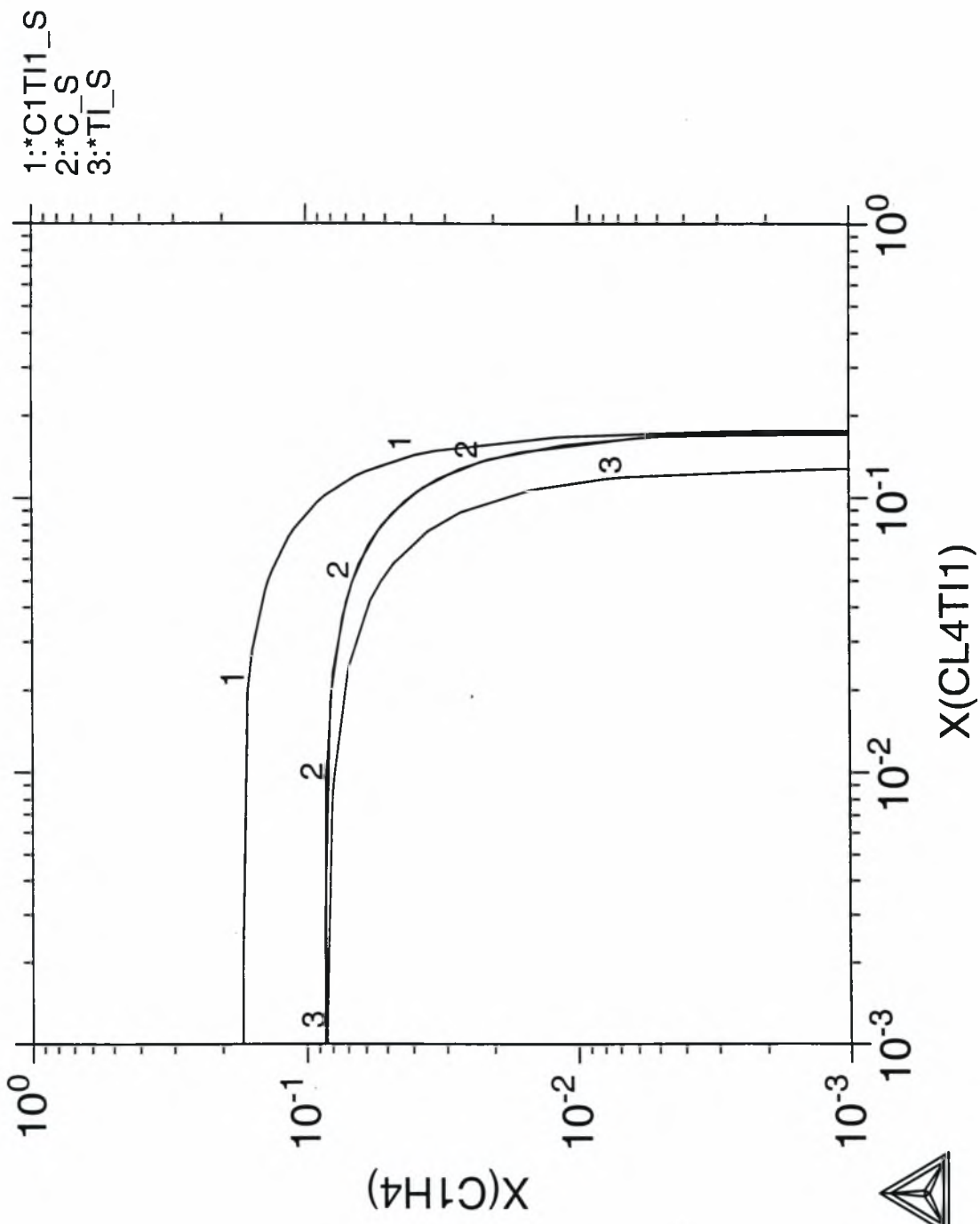
Constitution:

AR	7.54763E-01	C2CL1H3	4.76146E-29	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.77713E-01	C1H1	1.98716E-29	C2CL2	1.00000E-30
CL3TI1	6.03788E-02	C1CL1	8.59281E-30	C3H8	1.00000E-30
CL6TI2	3.87229E-03	C2CL1H5	2.15346E-30	C4	1.00000E-30
CL4TI1	2.56029E-03	C2CL1H1	1.64825E-30	C4H10_1	1.00000E-30
CL1H1	3.89652E-04	C6H6	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL2TI1	3.22850E-04	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	4.94279E-08	C3	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
CL1TI1	8.57003E-10	C3H4_1	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
CL	9.46461E-11	C3H4_2	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1H4	1.59365E-11	C3H6	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
TI	3.43370E-14	C3H6_1	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	7.22313E-16	C3H6_2	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
C1H3	8.77273E-17	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	3.63312E-18	C2CL6	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H2	2.16137E-22	C2CL5H1	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C2H4	2.41980E-23	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C1H2	1.24410E-23	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C2H2	7.67886E-24	C2CL4	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C2H6	9.32132E-25	C2CL3H3	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL2H2	4.57125E-25	C2CL3H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL1H1	1.99514E-27	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C2H3	6.80302E-28	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C1CL2H1	4.51571E-28	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C2H5	3.17793E-28	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02
C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 4.1455E-03, Mass 1.9849E-01 Mass fractions:
TI 1.00000E+00 H 0.00000E+00 CL4TI1 0.00000E+00
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.47) :900 *C, x(h)=.13



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.48644E+05, Enthalpy -1.88864E+04, Volume 9.07322E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	1.2917E-09	-1.9962E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	5.2132E-58	-1.2864E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	6.4227E-19	-4.0854E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	5.2881E-05	-9.6042E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	1.6012E-10	-2.1998E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0995E+00, Mass 3.7347E+01 Mass fractions:

AR	7.48748E-01	C1H4	1.06845E-04	TI	-1.25014E-02
CL4TI1	2.53958E-01	H	9.68859E-03		

Constitution:

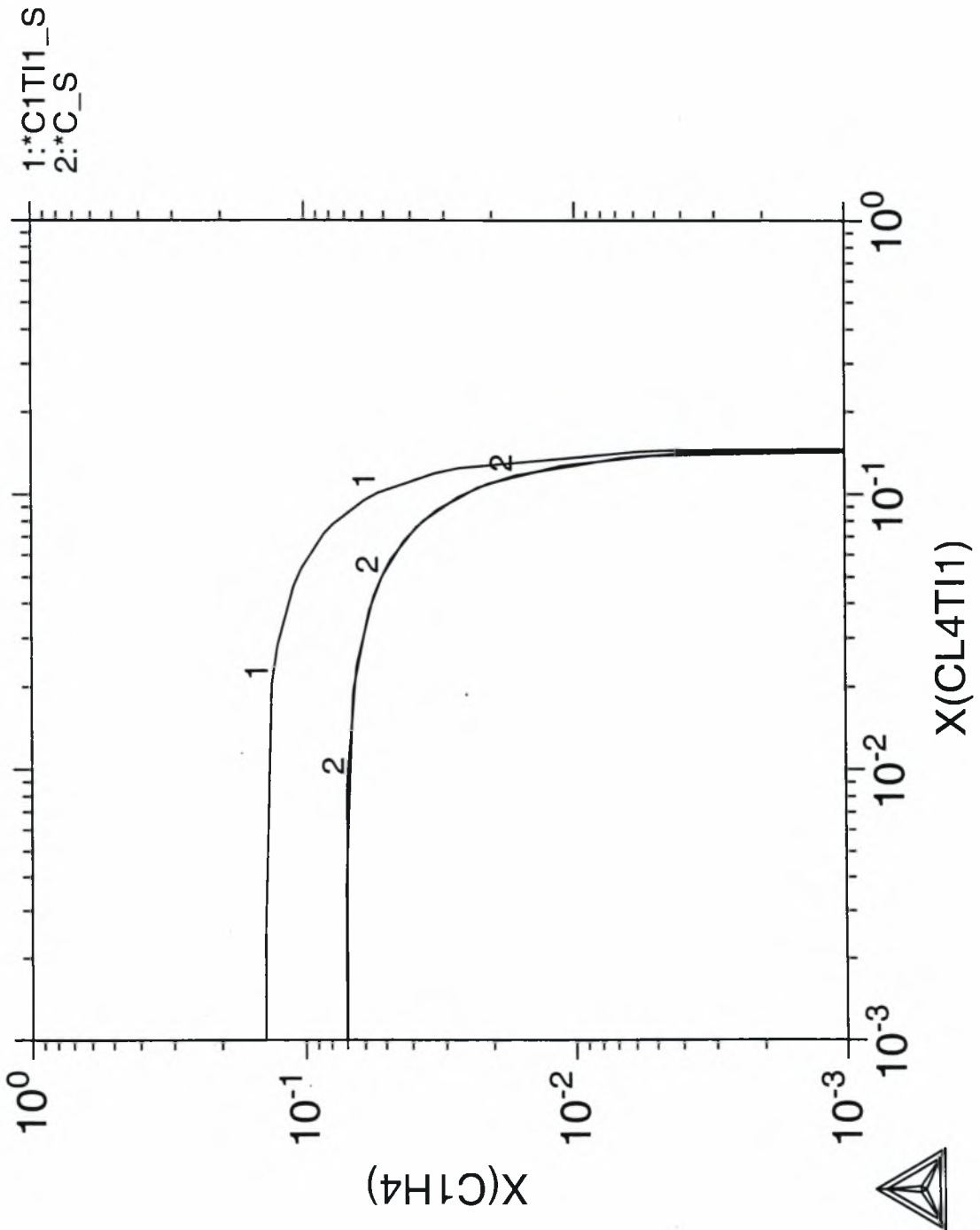
AR	7.42600E-01	C2CL2H2_TRAN	1.53961E-17	C4H10_1	3.36914E-21
C	8.54089E-25	C2CL2H4	1.14983E-18	C4H10_2	1.30280E-21
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	5.85383E-27	C4H2	1.14797E-18
C1CL1	2.07190E-20	C2CL3H1	8.64904E-22	C4H4	7.22506E-18
C1CL1H1	4.65460E-18	C2CL3H3	1.89775E-24	C4H6_1	6.49621E-19
C1CL1H2	4.87878E-13	C2CL4	2.69470E-28	C4H6_2	3.06140E-17
C1CL1H3	7.93480E-09	C2CL4H2	1.66793E-29	C4H8	2.07312E-12
C1CL2	4.23017E-20	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	4.20503E-19
C1CL2H1	1.34458E-16	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	1.31695E-13	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	2.04418E-22
C1CL3	5.74844E-23	C2H1	4.10666E-20	C6CL1H5	1.88694E-22
C1CL3H1	5.85149E-19	C2H2	2.56571E-09	C6H6	4.05518E-18
C1CL4	8.47638E-26	C2H3	2.19932E-13	CL	1.20797E-08
C1H1	3.63236E-22	C2H4	7.56902E-09	CL1H1	4.81175E-02
C1H2	2.20031E-16	C2H5	9.61787E-14	CL1TI1	5.78966E-15
C1H3	1.50120E-09	C2H6	2.72952E-10	CL2	1.17660E-11
C1H4	2.63859E-04	C3	1.64894E-27	CL2TI1	2.78370E-07
C2	2.80207E-28	C3H1	1.18470E-21	CL3TI1	6.64444E-03
C2CL1	2.80686E-24	C3H4_1	3.25643E-14	CL4TI1	3.59596E-02
C2CL1H1	7.26463E-14	C3H4_2	1.06753E-13	CL6TI2	4.68939E-05
C2CL1H3	1.96462E-12	C3H6	1.61469E-13	H	4.78241E-08
C2CL1H5	8.31811E-14	C3H6_1	1.44947E-16	H2	1.66368E-01
C2CL2	2.11357E-19	C3H6_2	1.62169E-13	TI	1.81753E-21
C2CL2H2_1_1C	1.93363E-17	C3H8	8.67512E-16		
C2CL2H2_CIS	1.69924E-17	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.9502E-02, Mass 2.9796E+00 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

THERMO-CALC (98.06.18:03.30) :900 *C, x(h)=.16



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.9E-1, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.89206E+01
Total Gibbs energy -2.44719E+05, Enthalpy -1.33899E+04, Volume 9.23641E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.1848E-01	1.2689E-09	-1.9979E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.4369E-01	4.8739E-58	-1.2871E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.0608E-02	1.4503E-18	-4.0060E+05	SER
H	1.9000E-01	4.9203E-03	5.3928E-05	-9.5850E+04	SER
TI	1.0000E-02	1.2302E-02	7.6694E-11	-2.2716E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1256E+00, Mass 3.7243E+01 Mass fractions:

AR	7.50842E-01	C1H4	2.46310E-04	TI	-1.62490E-02
CL4TI1	2.54668E-01	H	1.04926E-02		

Constitution:

AR	7.29479E-01	C2CL2H2_TRAN	9.75030E-17	C4H10_1	7.78689E-20
C	1.78312E-24	C2CL2H4	7.57300E-18	C4H10_2	3.01107E-20
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	4.21342E-26	C4H2	2.26811E-17
C1CL1	5.11281E-20	C2CL3H1	6.34859E-21	C4H4	1.48458E-16
C1CL1H1	1.17135E-17	C2CL3H3	1.44869E-23	C4H6_1	1.38819E-17
C1CL1H2	1.25207E-12	C2CL4	2.29256E-27	C4H6_2	6.54198E-16
C1CL1H3	2.07667E-08	C2CL4H2	1.47575E-28	C4H8	4.60724E-11
C1CL2	1.23385E-19	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	9.34515E-18
C1CL2H1	3.99949E-16	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	3.99485E-13	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	9.48446E-21
C1CL3	1.98184E-22	C2H1	1.82539E-19	C6CL1H5	2.03705E-20
C1CL3H1	2.05730E-18	C2H2	1.16303E-08	C6H6	3.77705E-16
C1CL4	3.45416E-25	C2H3	1.01668E-12	CL	1.42780E-08
C1H1	7.73355E-22	C2H4	3.56819E-08	CL1H1	5.80003E-02
C1H2	4.77737E-16	C2H5	4.62382E-13	CL1TI1	3.27786E-15
C1H3	3.32397E-09	C2H6	1.33820E-09	CL2	1.64383E-11
C1H4	5.95805E-04	C3	1.50050E-26	CL2TI1	1.86283E-07
C2	1.22133E-27	C3H1	1.09939E-20	CL3TI1	5.25561E-03
C2CL1	1.44607E-23	C3H4_1	3.20499E-13	CL4TI1	3.36197E-02
C2CL1H1	3.81676E-13	C3H4_2	1.05067E-12	CL6TI2	2.93391E-05
C2CL1H3	1.07346E-11	C3H6	1.65273E-12	H	4.87708E-08
C2CL1H5	4.72673E-13	C3H6_1	1.48362E-15	H2	1.73020E-01
C2CL2	1.28706E-18	C3H6_2	1.65990E-12	TI	8.70571E-22
C2CL2H2_1_1C	1.22457E-16	C3H8	9.23455E-15		
C2CL2H2_CIS	1.07613E-16	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -4.5278E-02, Mass 1.3559E+00 Mass fractions:

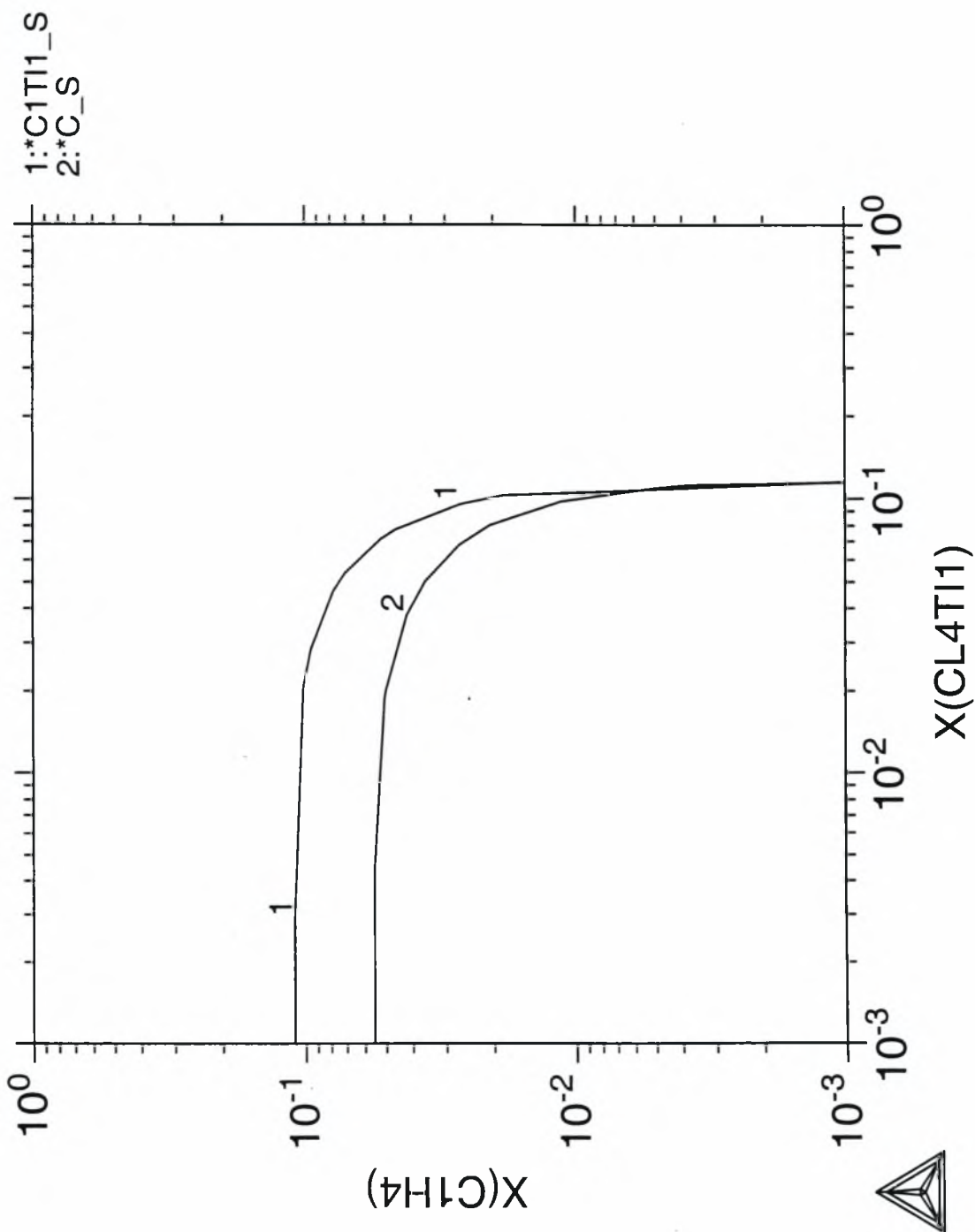
AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -8.0367E-02, Mass 3.2174E-01 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	1.33569E+00	TI	0.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	-3.35687E-01		

THERMO-CALC (98.06.18:03.42) :900 *C, x(h)=.19



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=2.2E-1, T=1173, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.75144E+01

Total Gibbs energy -2.40715E+05, Enthalpy -7.11170E+03, Volume 9.44130E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.4541E-01	1.2414E-09	-2.0000E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.5283E-01	4.0046E-58	-1.2890E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.1381E-02	1.4112E-18	-4.0087E+05	SER
H	2.2000E-01	5.9107E-03	5.3561E-05	-9.5917E+04	SER
TI	-2.0000E-02	-2.5526E-02	1.3597E-11	-2.4403E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1483E+00, Mass 3.6921E+01

Mass fractions:

AR 7.57395E-01 C1H4 2.47135E-04 TI -2.59366E-02

CL4TI1 2.56891E-01 H 1.14035E-02

Constitution:

AR	7.13649E-01	C2CL2H2_TRAN	2.07058E-16	C4H10_1	7.27313E-20
C	1.78312E-24	C2CL2H4	1.58640E-17	C4H10_2	2.81241E-20
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.33087E-25	C4H2	2.23736E-17
C1CL1	7.50171E-20	C2CL3H1	1.99166E-20	C4H4	1.44460E-16
C1CL1H1	1.70696E-17	C2CL3H3	4.48316E-23	C4H6_1	1.33249E-17
C1CL1H2	1.81218E-12	C2CL4	1.06249E-26	C4H6_2	6.27948E-16
C1CL1H3	2.98521E-08	C2CL4H2	6.74664E-28	C4H8	4.36242E-11
C1CL2	2.65622E-19	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	8.84855E-18
C1CL2H1	8.55149E-16	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	8.48348E-13	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	8.98046E-21
C1CL3	6.25994E-22	C2H1	1.81298E-19	C6CL1H5	2.88856E-20
C1CL3H1	6.45411E-18	C2H2	1.14726E-08	C6H6	3.62550E-16
C1CL4	1.60083E-24	C2H3	9.96070E-13	CL	2.09493E-08
C1H1	7.68094E-22	C2H4	3.47209E-08	CL1H1	8.45214E-02
C1H2	4.71260E-16	C2H5	4.46868E-13	CL1TI1	8.52649E-16
C1H3	3.25660E-09	C2H6	1.28451E-09	CL2	3.53882E-11
C1H4	5.79759E-04	C3	1.50050E-26	CL2TI1	7.10976E-08
C2	1.22133E-27	C3H1	1.09191E-20	CL3TI1	2.94310E-03
C2CL1	2.12173E-23	C3H4_1	3.11867E-13	CL4TI1	2.76234E-02
C2CL1H1	5.56200E-13	C3H4_2	1.02238E-12	CL6TI2	9.20046E-06
C2CL1H3	1.54310E-11	C3H6	1.58641E-12	H	4.84391E-08
C2CL1H5	6.70255E-13	C3H6_1	1.42409E-15	H2	1.70674E-01
C2CL2	2.77076E-18	C3H6_2	1.59329E-12	TI	1.54342E-22
C2CL2H2_1_1C	2.60049E-16	C3H8	8.74383E-15		
C2CL2H2_CIS	2.28527E-16	C4	1.00000E-30		

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

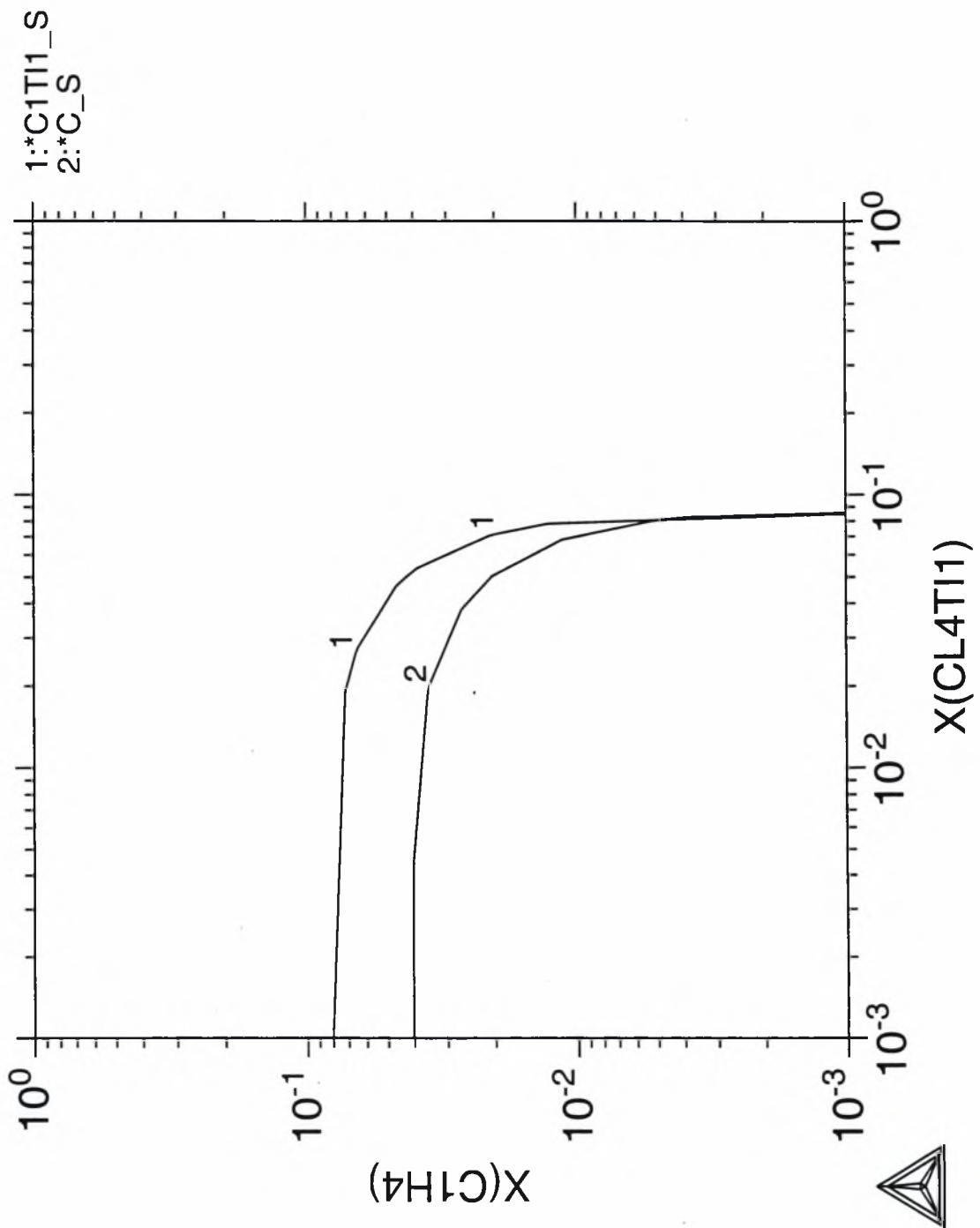
Number of moles -1.4829E-01, Mass 5.9367E-01

Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 1.33569E+00 TI 0.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H -3.35687E-01

THERMO-CALC (98.06.18:04.05) :900 *C, x(h)=.22



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-2, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.73576E+01
Total Gibbs energy -2.84548E+05, Enthalpy -1.19585E+04, Volume 9.82338E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	5.9048E-01	1.0335E-09	-2.3620E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0028E-01	3.3554E-55	-1.4319E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.6937E-02	8.9735E-26	-6.5838E+05	SER
H	1.0000E-02	2.1283E-04	3.6174E-05	-1.1675E+05	SER
TI	1.9000E-01	1.9210E-01	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.7668E-01, Mass 3.8458E+01 Mass fractions:
AR 7.27113E-01 TI 2.07634E-02 C1H4 1.07773E-11
CL4TI1 2.46620E-01 H 5.50359E-03

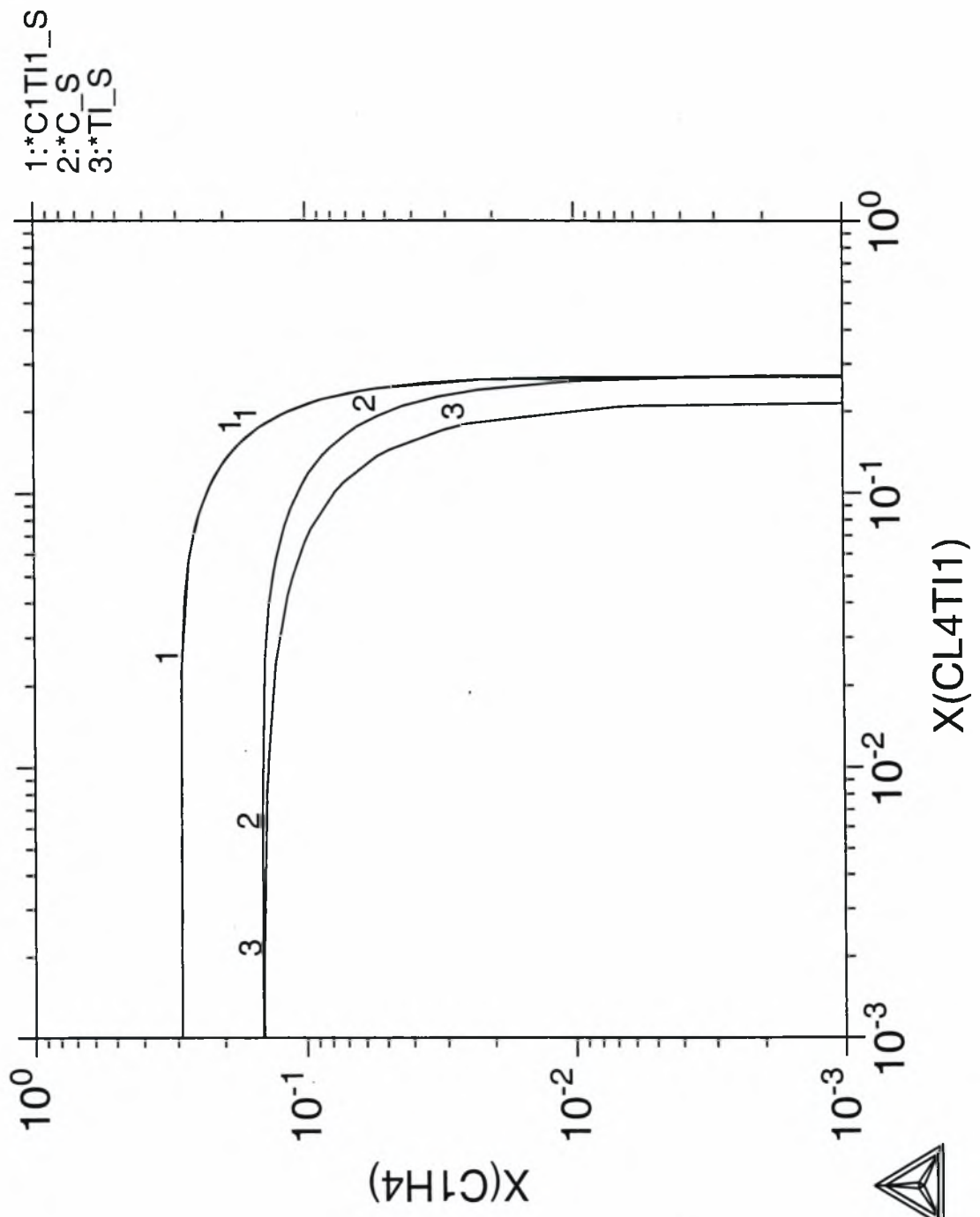
Constitution:

AR	8.02838E-01	C1CL1	1.34380E-24	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.19874E-01	C2CL1H1	1.14859E-25	C2CL2	1.00000E-30
CL3TI1	7.23919E-02	C2CL1H3	1.12017E-25	C3H6	1.00000E-30
CL2TI1	2.32225E-03	C2H5	1.04597E-25	C3H6_1	1.00000E-30
CL4TI1	1.18322E-03	C	3.28006E-26	C3H6_2	1.00000E-30
CL1H1	1.10149E-03	C1CL2	1.26735E-26	C2CL1	1.00000E-30
CL6TI2	2.87923E-04	C2CL1H5	4.14409E-28	C2	1.00000E-30
H	1.14687E-06	C1CL3H1	1.32657E-28	C6H6	1.00000E-30
CL1TI1	1.00993E-07	C2H1	1.14192E-28	C3H8	1.00000E-30
CL	8.71170E-09	C6CL1H5	1.00000E-30	C4	1.00000E-30
TI	3.60414E-11	C3	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C1H4	2.96275E-11	C3H1	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	1.45448E-13	C3H4_1	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C1H3	5.85120E-15	C3H4_2	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	1.09131E-16	C2CL6	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1H2	1.67830E-19	C2CL5H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1H2	4.02100E-20	C2CL5	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C2H2	3.57532E-20	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C2H4	4.68131E-21	C2CL4	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2H2	2.12304E-22	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL1H1	3.36836E-23	C2CL3H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C2H6	1.43261E-23	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C2H3	3.68034E-24	C2CL2H4	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.44285E-24	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C1H1	1.86456E-24	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02
C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.2332E-01, Mass 5.9047E+00 Mass fractions:
TI 1.00000E+00 H 0.00000E+00 CL4TI1 0.00000E+00
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:01.54) :1100 *C, x(h)=.01



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.85904E+05, Enthalpy -1.24389E+04, Volume 9.99262E-02

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	1.0160E-09	-2.3639E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	3.2788E-55	-1.4322E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	1.1333E-25	-6.5572E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	3.8348E-05	-1.1609E+05	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0067E+00, Mass 3.8488E+01 Mass fractions:

AR 7.26558E-01 C1H4 1.38352E-11 TI 2.07260E-02
CL4TI1 2.46431E-01 H 6.28501E-03

Constitution:

AR	7.89240E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	3.28006E-26	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.33607E-24	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	3.55028E-23	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	1.87526E-19	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	1.29268E-16	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.25282E-26	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.60793E-24	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.35856E-22	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.21055E-28	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.38218E-28	C2H2	4.01802E-20	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	4.38463E-24	CL	8.66161E-09
C1H1	1.97663E-24	C2H4	5.91237E-21	CL1H1	1.16098E-03
C1H2	4.51888E-20	C2H5	1.40043E-25	CL1TI1	1.00413E-07
C1H3	6.97092E-15	C2H6	2.03338E-23	CL2	1.43780E-13
C1H4	3.74187E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.29562E-03
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	7.11504E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	1.15624E-03
C2CL1H1	1.21062E-25	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.78132E-04
C2CL1H3	1.32686E-25	C3H6	1.00000E-30	H	1.21580E-06
C2CL1H5	5.51655E-28	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.34717E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.60414E-11
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

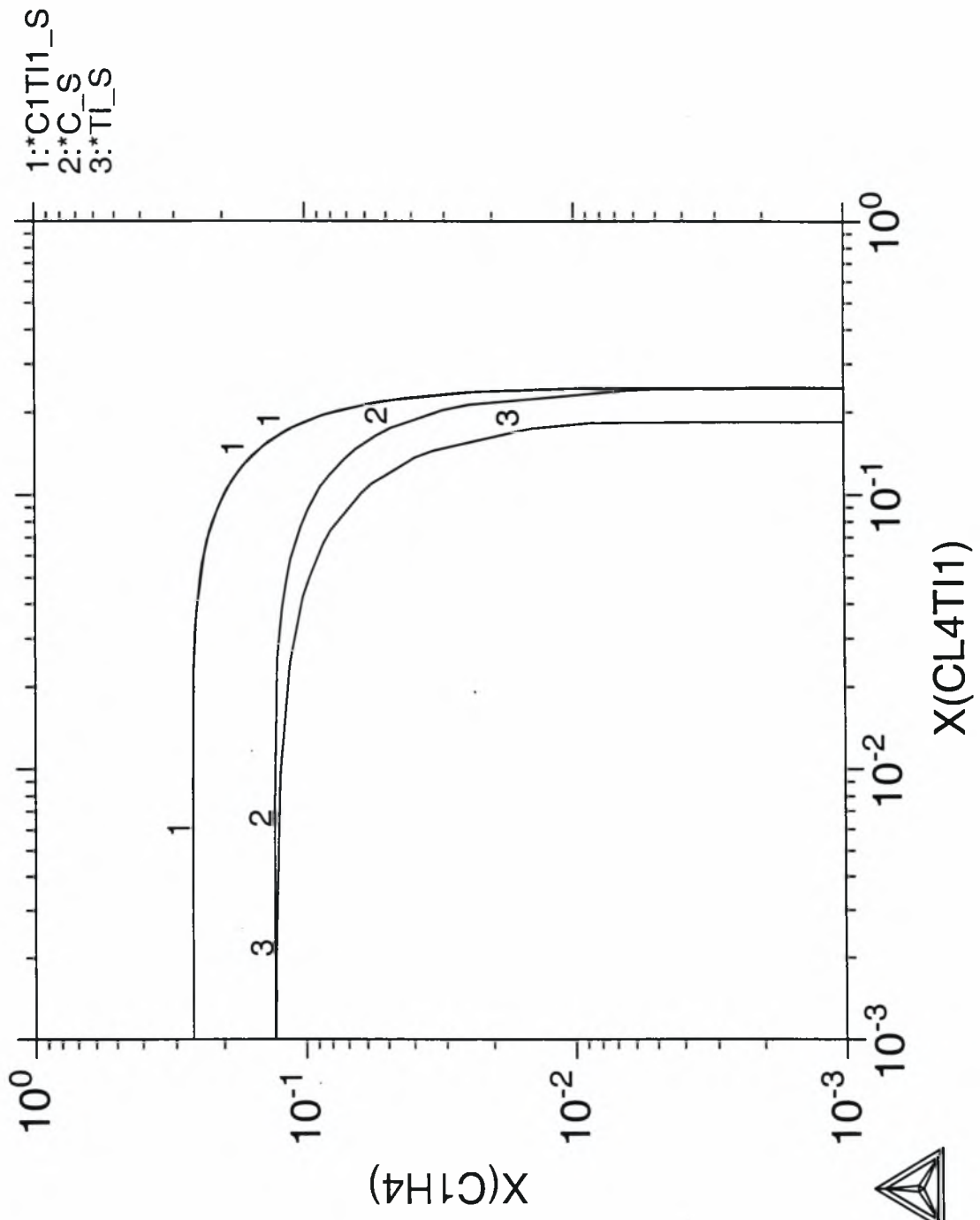
CLTI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.3340E-02, Mass 4.4691E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.09) :1100 *C, x(h)=.04



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=7E-2, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.000000E+00, Mass 4.45452E+01
Total Gibbs energy -2.87242E+05, Enthalpy -1.29196E+04, Volume 1.01619E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.2776E-01	9.9909E-10	-2.3658E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1292E-01	3.2054E-55	-1.4324E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8006E-02	1.3876E-25	-6.5341E+05	SER
H	7.0000E-02	1.5839E-03	4.0339E-05	-1.1551E+05	SER
TI	1.3000E-01	1.3973E-01	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0366E+00, Mass 3.8517E+01 Mass fractions:
AR 7.26002E-01 C1H4 1.72133E-11 TI 2.06901E-02
CL4TI1 2.46243E-01 H 7.06522E-03

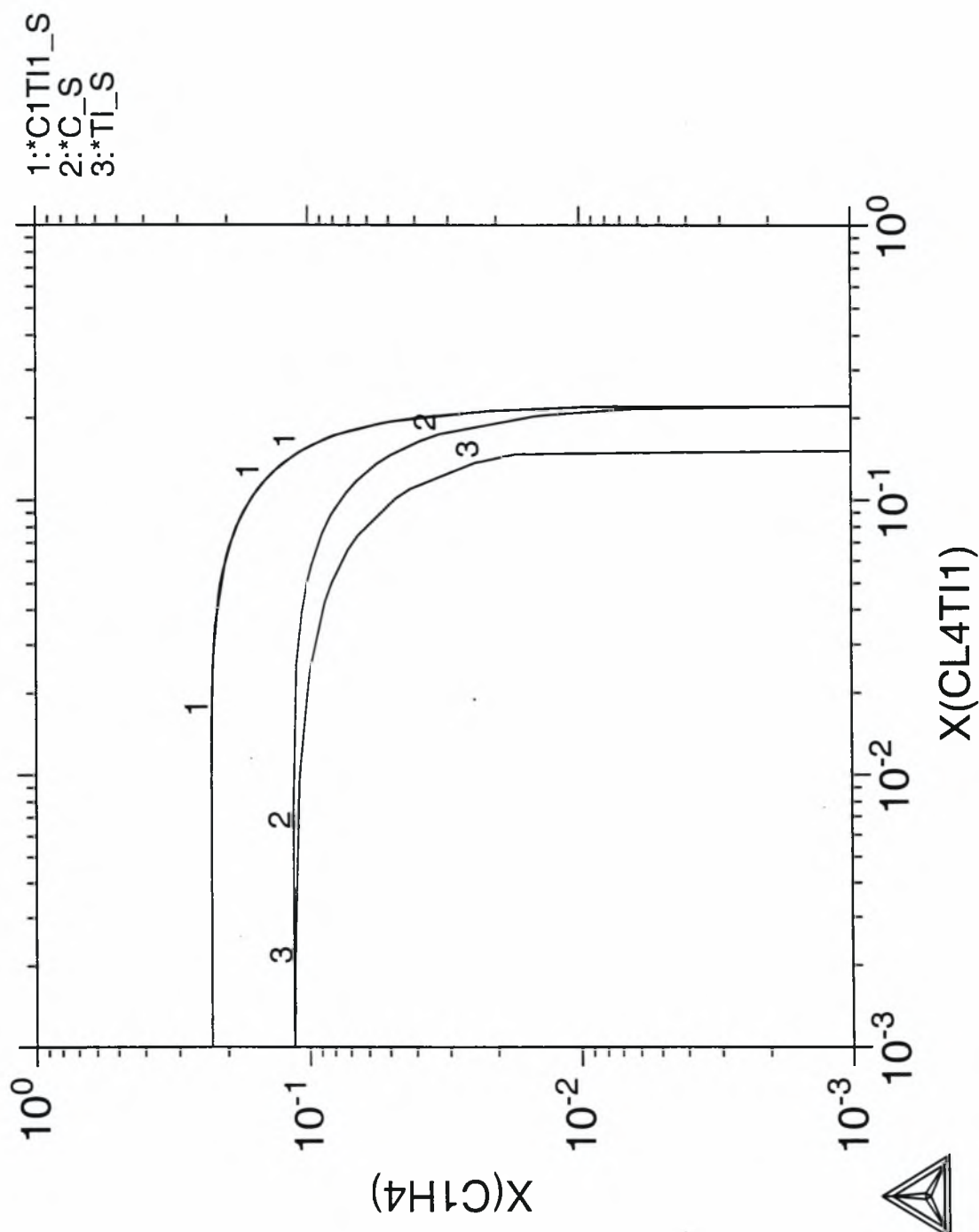
Constitution:

AR	7.76096E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	3.28006E-26	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.32852E-24	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	3.71349E-23	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	2.06330E-19	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	1.49614E-16	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.23870E-26	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.75246E-24	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.58039E-22	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.27339E-28	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.42943E-28	C2H2	4.44603E-20	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	5.10357E-24	CL	8.61268E-09
C1H1	2.07924E-24	C2H4	7.23909E-21	CL1H1	1.21435E-03
C1H2	5.00025E-20	C2H5	1.80370E-25	CL1TI1	9.98452E-08
C1H3	8.11394E-15	C2H6	2.75487E-23	CL2	1.42160E-13
C1H4	4.58153E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.26975E-03
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.99512E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	1.13033E-03
C2CL1H1	1.26627E-25	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.68835E-04
C2CL1H3	1.53570E-25	C3H6	1.00000E-30	H	1.27892E-06
C2CL1H5	7.06495E-28	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.49068E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.60414E-11
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 6.3356E-02, Mass 3.0335E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.23) :1100 *C, x(h)=. 07



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1E-1, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.31391E+01
Total Gibbs energy -2.88563E+05, Enthalpy -1.34006E+04, Volume 1.03311E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.4822E-01	9.8272E-10	-2.3677E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.1986E-01	3.1347E-55	-1.4327E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.8593E-02	1.6581E-25	-6.5137E+05	SER
H	1.0000E-01	2.3364E-03	4.2175E-05	-1.1500E+05	SER
TI	1.0000E-01	1.1099E-01	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0666E+00, Mass 3.8547E+01 Mass fractions:

AR 7.25446E-01 C1H4 2.08950E-11 TI 2.06553E-02

CL4TI1 2.46054E-01 H 7.84424E-03

Constitution:

AR	7.63384E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	3.28006E-26	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.32115E-24	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	3.86099E-23	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	2.24292E-19	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	1.70043E-16	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.22498E-26	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.87984E-24	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.78945E-22	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.33137E-28	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.46975E-28	C2H2	4.86008E-20	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	5.83285E-24	CL	8.56484E-09
C1H1	2.17390E-24	C2H4	8.65019E-21	CL1H1	1.26259E-03
C1H2	5.46591E-20	C2H5	2.25342E-25	CL1TI1	9.92906E-08
C1H3	9.27338E-15	C2H6	3.59844E-23	CL2	1.40585E-13
C1H4	5.47460E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.24461E-03
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.87920E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	1.10543E-03
C2CL1H1	1.31657E-25	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.60000E-04
C2CL1H3	1.74540E-25	C3H6	1.00000E-30	H	1.33715E-06
C2CL1H5	8.77743E-28	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.62950E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.60414E-11
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

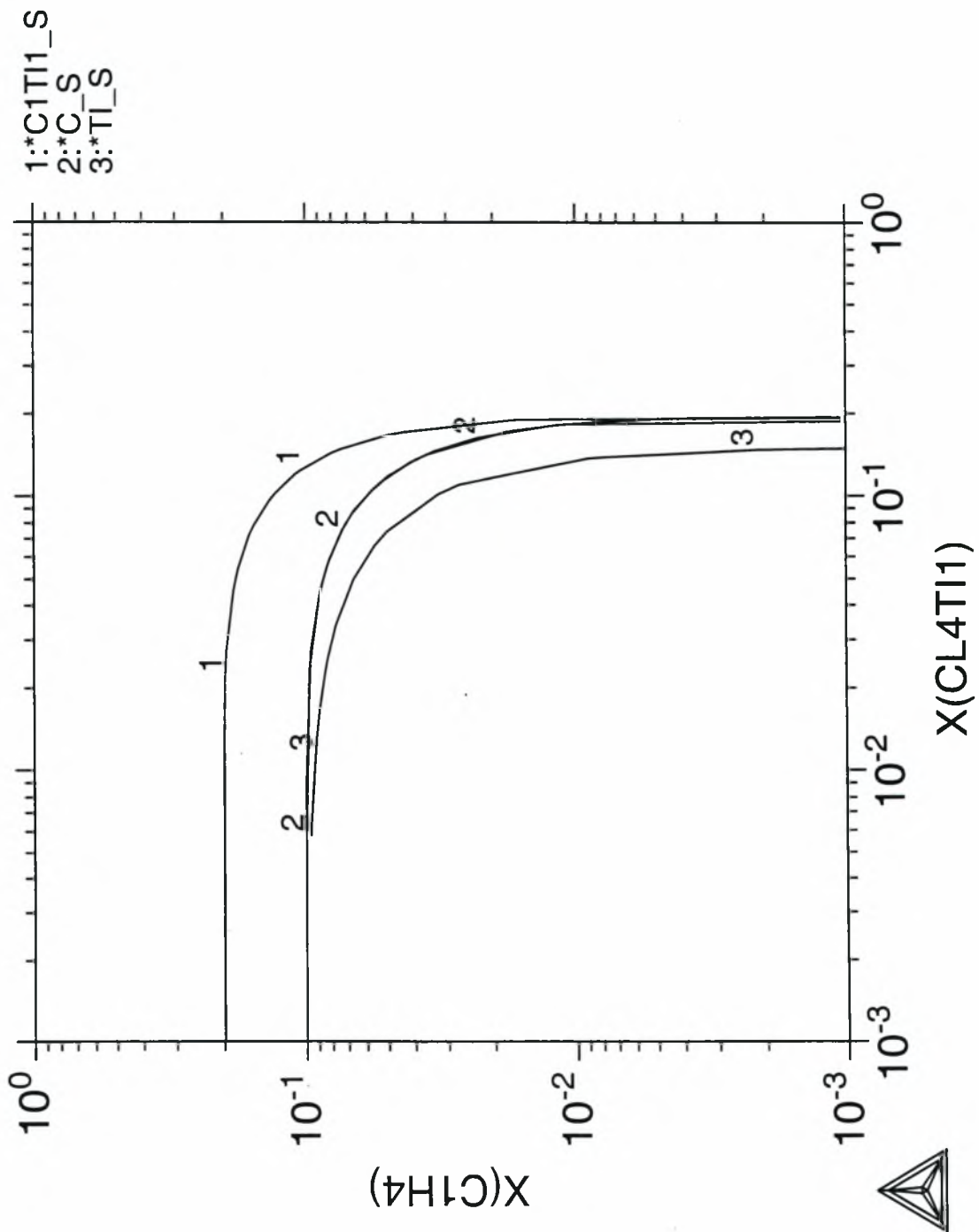
TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 3.3371E-02, Mass 1.5978E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00 TI 1.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H 0.00000E+00

THERMO-CALC (98.06.18:02.36) :1100 *C, x(h)=.1



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.3E-1, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.17329E+01
Total Gibbs energy -2.89870E+05, Enthalpy -1.38818E+04, Volume 1.05003E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.7006E-01	9.6688E-10	-2.3696E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.2727E-01	3.0668E-55	-1.4329E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9219E-02	1.9429E-25	-6.4957E+05	SER
H	1.3000E-01	3.1397E-03	4.3880E-05	-1.1455E+05	SER
TI	7.0000E-02	8.0311E-02	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0966E+00, Mass 3.8576E+01 Mass fractions:

AR	7.24890E-01	C1H4	2.48647E-11	TI	2.06217E-02
CL4TI1	2.45866E-01	H	8.62205E-03		

Constitution:

AR	7.51081E-01	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C	3.28006E-26	C2CL2H4	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1	1.31393E-24	C2CL3H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1CL1H1	3.99508E-23	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C1CL1H2	2.41460E-19	C2CL4	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H3	1.90457E-16	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2	1.21163E-26	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL2H1	3.99265E-24	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.98656E-22	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1CL3	1.00000E-30	C2H1	1.38517E-28	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL3H1	1.50422E-28	C2H2	5.26083E-20	C6H6	1.00000E-30
C1CL4	1.00000E-30	C2H3	6.56896E-24	CL	8.51805E-09
C1H1	2.26176E-24	C2H4	1.01355E-20	CL1H1	1.30643E-03
C1H2	5.91662E-20	C2H5	2.74707E-25	CL1TI1	9.87482E-08
C1H3	1.04437E-14	C2H6	4.56401E-23	CL2	1.39053E-13
C1H4	6.41466E-11	C3	1.00000E-30	CL2TI1	2.22015E-03
C2	1.00000E-30	C3H1	1.00000E-30	CL3TI1	6.76708E-02
C2CL1	1.00000E-30	C3H4_1	1.00000E-30	CL4TI1	1.08147E-03
C2CL1H1	1.36229E-25	C3H4_2	1.00000E-30	CL6TI2	2.51593E-04
C2CL1H3	1.95493E-25	C3H6	1.00000E-30	H	1.39118E-06
C2CL1H5	1.06418E-27	C3H6_1	1.00000E-30	H2	1.76387E-01
C2CL2	1.00000E-30	C3H6_2	1.00000E-30	TI	3.60414E-11
C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30	C3H8	1.00000E-30		
C2CL2H2_CIS	1.00000E-30	C4	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles-1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

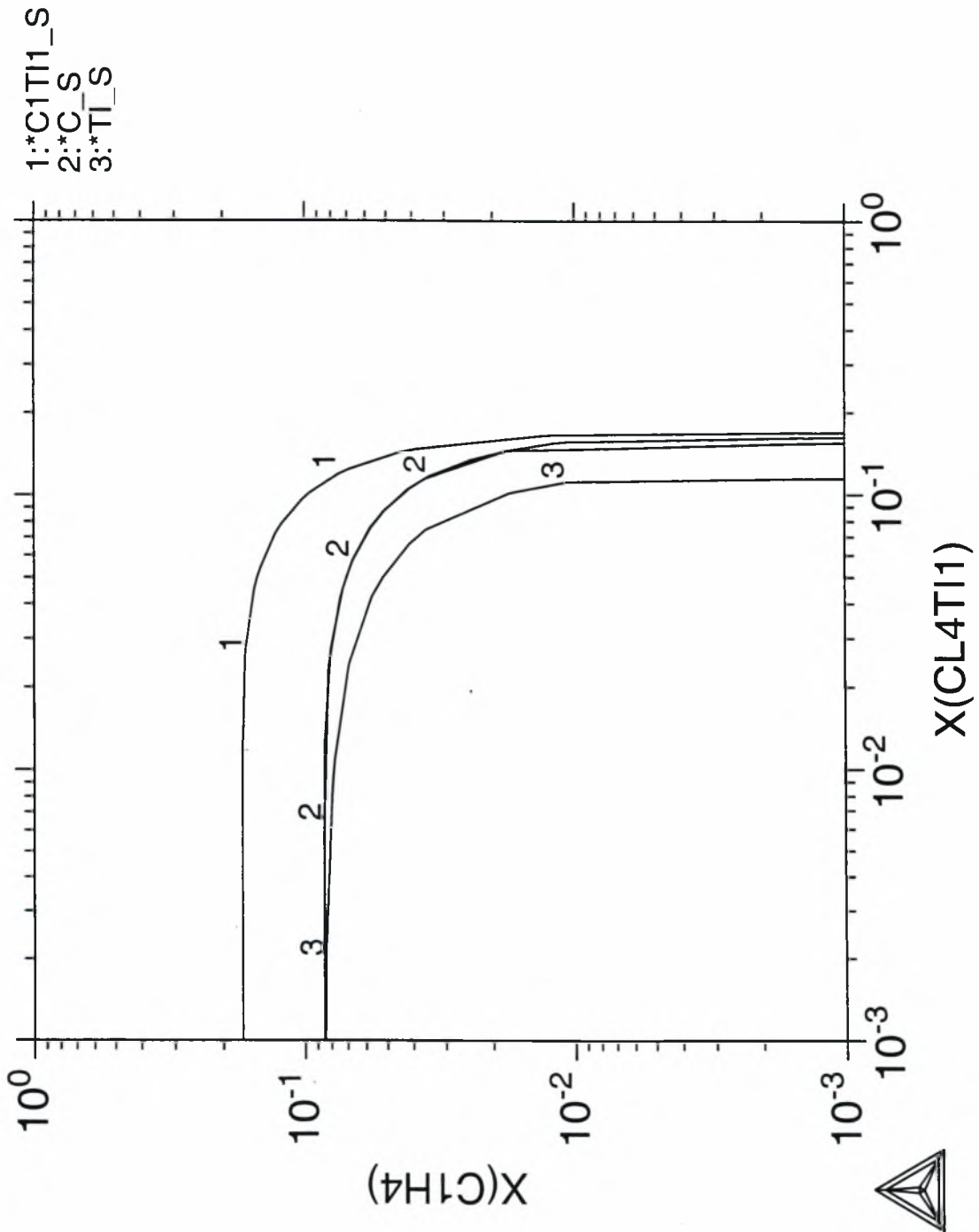
AR	0.00000E+00	C1H4	2.67851E-01	TI	7.99466E-01
CL4TI1	0.00000E+00	H	-6.73167E-02		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 3.3854E-03, Mass 1.6209E-01 Mass fractions:

AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00	TI	1.00000E+00
CL4TI1	0.00000E+00	H	0.00000E+00		

THERMO-CALC (98.06.18:02.50) :1100 *C, x(h)=.13



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.88448E+05, Enthalpy -1.10009E+04, Volume 1.07124E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	9.4774E-10	-2.3719E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	5.4459E-54	-1.4001E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	6.6556E-20	-5.0408E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	4.1375E-05	-1.1522E+05	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	4.5126E-09	-2.1937E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1000E+00, Mass 3.7333E+01 Mass fractions:

AR 7.49022E-01 C1H4 8.98924E-06 TI -1.27981E-02

CL4TI1 2.54051E-01 H 9.71673E-03

Constitution:

AR	7.36207E-01	C2CL2H2_TRAN	6.35827E-17	C4H10_1	4.11417E-24
C	1.42145E-20	C2CL2H4	5.40640E-19	C4H10_2	1.41128E-24
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	2.60809E-24	C4H2	2.10033E-17
C1CL1	2.99902E-17	C2CL3H1	1.58968E-20	C4H4	8.70679E-18
C1CL1H1	8.59820E-16	C2CL3H3	4.99593E-24	C4H6_1	7.82331E-20
C1CL1H2	4.90007E-12	C2CL4	3.56494E-26	C4H6_2	1.76906E-18
C1CL1H3	3.64441E-09	C2CL4H2	2.57093E-28	C4H8	1.07034E-14
C1CL2	1.45659E-17	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	3.79126E-21
C1CL2H1	4.52587E-15	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	3.19217E-13	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	1.00353E-24
C1CL3	1.34422E-20	C2H1	2.45288E-17	C6CL1H5	2.87794E-24
C1CL3H1	8.98069E-18	C2H2	8.78420E-09	C6H6	1.83517E-20
C1CL4	8.91996E-24	C2H3	1.03424E-12	CL	4.48640E-07
C1H1	9.24208E-19	C2H4	1.50468E-09	CL1H1	6.48815E-02
C1H2	2.27967E-14	C2H5	3.84540E-14	CL1TI1	1.20016E-11
C1H3	3.79427E-09	C2H6	6.02412E-12	CL2	3.85742E-10
C1H4	2.19747E-05	C3	1.96778E-23	CL2TI1	1.42118E-05
C2	9.06090E-24	C3H1	6.48973E-19	CL3TI1	2.28153E-02
C2CL1	6.00201E-21	C3H4_1	1.97832E-14	CL4TI1	1.92043E-02
C2CL1H1	1.27058E-12	C3H4_2	5.80437E-14	CL6TI2	2.85989E-05
C2CL1H3	1.62111E-12	C3H6	6.23296E-15	H	1.31178E-06
C2CL1H5	7.84596E-15	C3H6_1	9.32778E-18	H2	1.56825E-01
C2CL2	2.18265E-17	C3H6_2	6.22084E-15	TI	8.31674E-17
C2CL2H2_1_1C	7.61169E-17	C3H8	4.57028E-18		
C2CL2H2_CIS	6.77941E-17	C4	1.00000E-30		

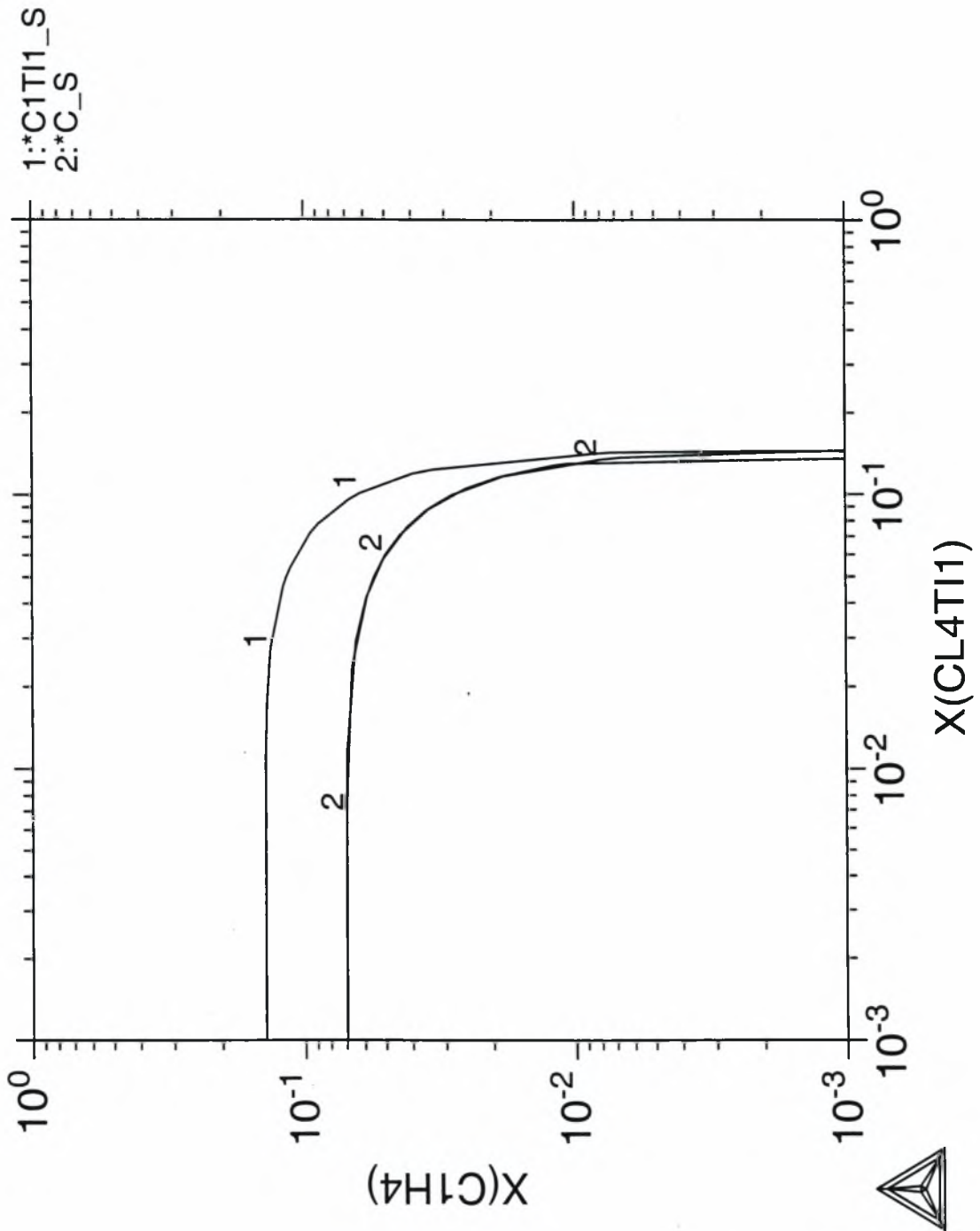
C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.9958E-02, Mass 2.9932E+00 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

THERMO-CALC (98.06.18:03.34) :1100 *C, x(h)=.16



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.9E-1, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.89206E+01
Total Gibbs energy -2.84824E+05, Enthalpy -5.21327E+03, Volume 1.09465E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.1848E-01	9.2747E-10	-2.3743E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.4369E-01	4.8730E-54	-1.4014E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.0608E-02	3.6312E-19	-4.8471E+05	SER
H	1.9000E-01	4.9203E-03	4.0766E-05	-1.1539E+05	SER
TI	1.0000E-02	1.2302E-02	7.7944E-10	-2.3942E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.1195E+00, Mass 3.6879E+01 Mass fractions:
AR 7.58257E-01 C1H4 5.09723E-05 TI -2.61367E-02
CL4TI1 2.57183E-01 H 1.06459E-02

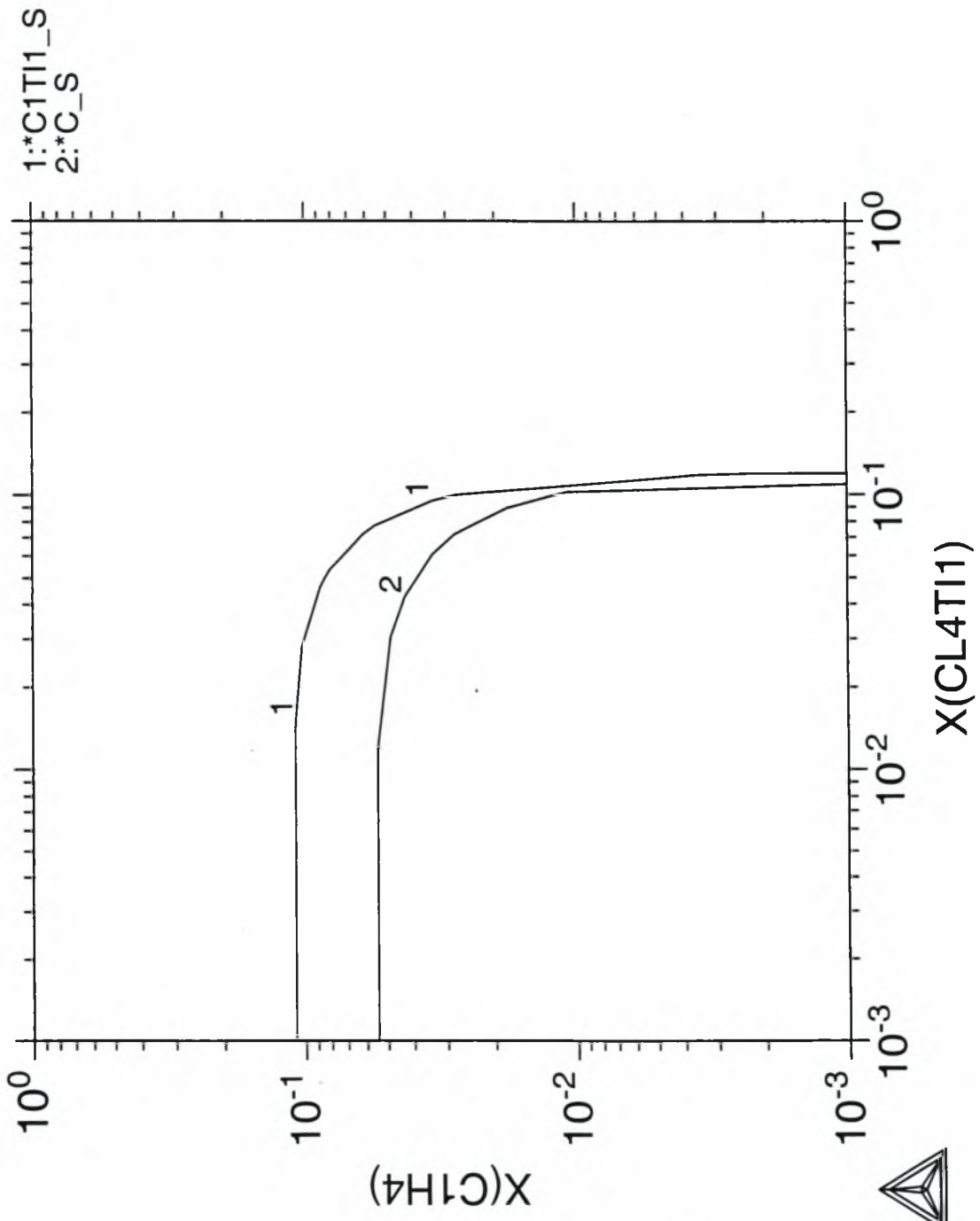
Constitution:

AR	7.20465E-01	C2CL2H2_TRAN	4.70881E-15	C4H10_1	3.98463E-21
C	8.22943E-20	C2CL2H4	3.88678E-17	C4H10_2	1.36685E-21
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	3.00177E-22	C4H2	2.29062E-14
C1CL1	2.61945E-16	C2CL3H1	1.80268E-18	C4H4	9.21794E-15
C1CL1H1	7.39934E-15	C2CL3H3	5.49966E-22	C4H6_1	8.04038E-17
C1CL1H2	4.15474E-11	C2CL4	6.19011E-24	C4H6_2	1.81814E-15
C1CL1H3	3.04455E-08	C2CL4H2	4.33358E-26	C4H8	1.06787E-11
C1CL2	1.91937E-16	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	3.78251E-18
C1CL2H1	5.87597E-14	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.65684E-27
C1CL2H2	4.08338E-12	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	5.79648E-21
C1CL3	2.67231E-19	C2H1	8.10046E-16	C6CL1H5	1.51804E-19
C1CL3H1	1.75905E-16	C2H2	2.85818E-07	C6H6	6.32180E-16
C1CL4	2.67528E-22	C2H3	3.31560E-11	CL	6.76847E-07
C1H1	5.27186E-18	C2H4	4.75272E-08	CL1H1	9.64423E-02
C1H2	1.28121E-13	C2H5	1.19673E-12	CL1TI1	3.12746E-12
C1H3	2.10103E-08	C2H6	1.84715E-10	CL2	8.77972E-10
C1H4	1.19889E-04	C3	3.81851E-21	CL2TI1	5.58721E-06
C2	3.03703E-22	C3H1	1.24079E-16	CL3TI1	1.35320E-02
C2CL1	3.03505E-19	C3H4_1	3.61770E-12	CL4TI1	1.71841E-02
C2CL1H1	6.33032E-11	C3H4_2	1.06143E-11	CL6TI2	1.00606E-05
C2CL1H3	7.84056E-11	C3H6	1.10647E-12	H	1.29245E-06
C2CL1H5	3.68376E-13	C3H6_1	1.65587E-15	H2	1.52239E-01
C2CL2	1.66512E-15	C3H6_2	1.10432E-12	TI	1.43653E-17
C2CL2H2_1_1C	5.63706E-15	C3H8	7.87588E-16		
C2CL2H2_CIS	5.02069E-15	C4	7.90986E-28		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -6.0263E-02, Mass 1.8046E+00 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01
CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -5.9254E-02, Mass 2.3721E-01 Mass fractions:
AR 0.00000E+00 C1H4 1.33569E+00 TI 0.00000E+00
CL4TI1 0.00000E+00 H -3.35687E-01

THERMO-CALC (98.06.18:03.55) :1100 *C, x(h)=.19



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=2.2E-1, T=1373, P=101325, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 3.75144E+01
Total Gibbs energy -2.81097E+05, Enthalpy -2.63157E+01, Volume 1.11243E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	7.4541E-01	9.1265E-10	-2.3762E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.5283E-01	4.6121E-54	-1.4020E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	2.1381E-02	4.1713E-19	-4.8313E+05	SER
H	2.2000E-01	5.9107E-03	4.2203E-05	-1.1499E+05	SER
TI	-2.0000E-02	-2.5526E-02	7.7944E-10	-2.3942E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1485E+00, Mass 3.6863E+01 Mass fractions:

AR 7.58581E-01 C1H4 5.95102E-05 TI -2.74019E-02

CL4TI1 2.57293E-01 H 1.14686E-02

Constitution:

AR	7.08949E-01	C2CL2H2_TRAN	4.90986E-15	C4H10_1	5.63555E-21
C	8.22943E-20	C2CL2H4	4.34368E-17	C4H10_2	1.93317E-21
C12H26	1.00000E-30	C2CL3	2.88038E-22	C4H2	2.45506E-14
C1CL1	2.58365E-16	C2CL3H1	1.79079E-18	C4H4	1.05890E-14
C1CL1H1	7.55566E-15	C2CL3H3	5.85562E-22	C4H6_1	9.89933E-17
C1CL1H2	4.39215E-11	C2CL4	5.85862E-24	C4H6_2	2.23850E-15
C1CL1H3	3.33206E-08	C2CL4H2	4.39596E-26	C4H8	1.40915E-11
C1CL2	1.86727E-16	C2CL5	1.00000E-30	C4H8_1	4.99136E-18
C1CL2H1	5.91811E-14	C2CL5H1	1.00000E-30	C5	1.65684E-27
C1CL2H2	4.25773E-12	C2CL6	1.00000E-30	C5H8_1	7.64898E-21
C1CL3	2.56424E-19	C2H1	8.38619E-16	C6CL1H5	1.78066E-19
C1CL3H1	1.74746E-16	C2H2	3.06337E-07	C6H6	7.78342E-16
C1CL4	2.53202E-22	C2H3	3.67898E-11	CL	6.67597E-07
C1H1	5.45781E-18	C2H4	5.45962E-08	CL1H1	9.84797E-02
C1H2	1.37319E-13	C2H5	1.42321E-12	CL1TI1	3.08472E-12
C1H3	2.33129E-08	C2H6	2.27421E-10	CL2	8.54140E-10
C1H4	1.37721E-04	C3	3.81851E-21	CL2TI1	5.43554E-06
C2	3.03703E-22	C3H1	1.28456E-16	CL3TI1	1.29848E-02
C2CL1	2.99358E-19	C3H4_1	4.15578E-12	CL4TI1	1.62639E-02
C2CL1H1	6.46406E-11	C3H4_2	1.21930E-11	CL6TI2	9.26337E-06
C2CL1H3	8.58097E-11	C3H6	1.36229E-12	H	1.33804E-06
C2CL1H5	4.32105E-13	C3H6_1	2.03871E-15	H2	1.63168E-01
C2CL2	1.61992E-15	C3H6_2	1.35964E-12	TI	1.43653E-17
C2CL2H2_1_1C	5.87775E-15	C3H8	1.03929E-15		
C2CL2H2_CIS	5.23506E-15	C4	7.90986E-28		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -2.1937E-03, Mass 6.5690E-02 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 2.67851E-01 TI 7.99466E-01

CL4TI1 0.00000E+00 H -6.73167E-02

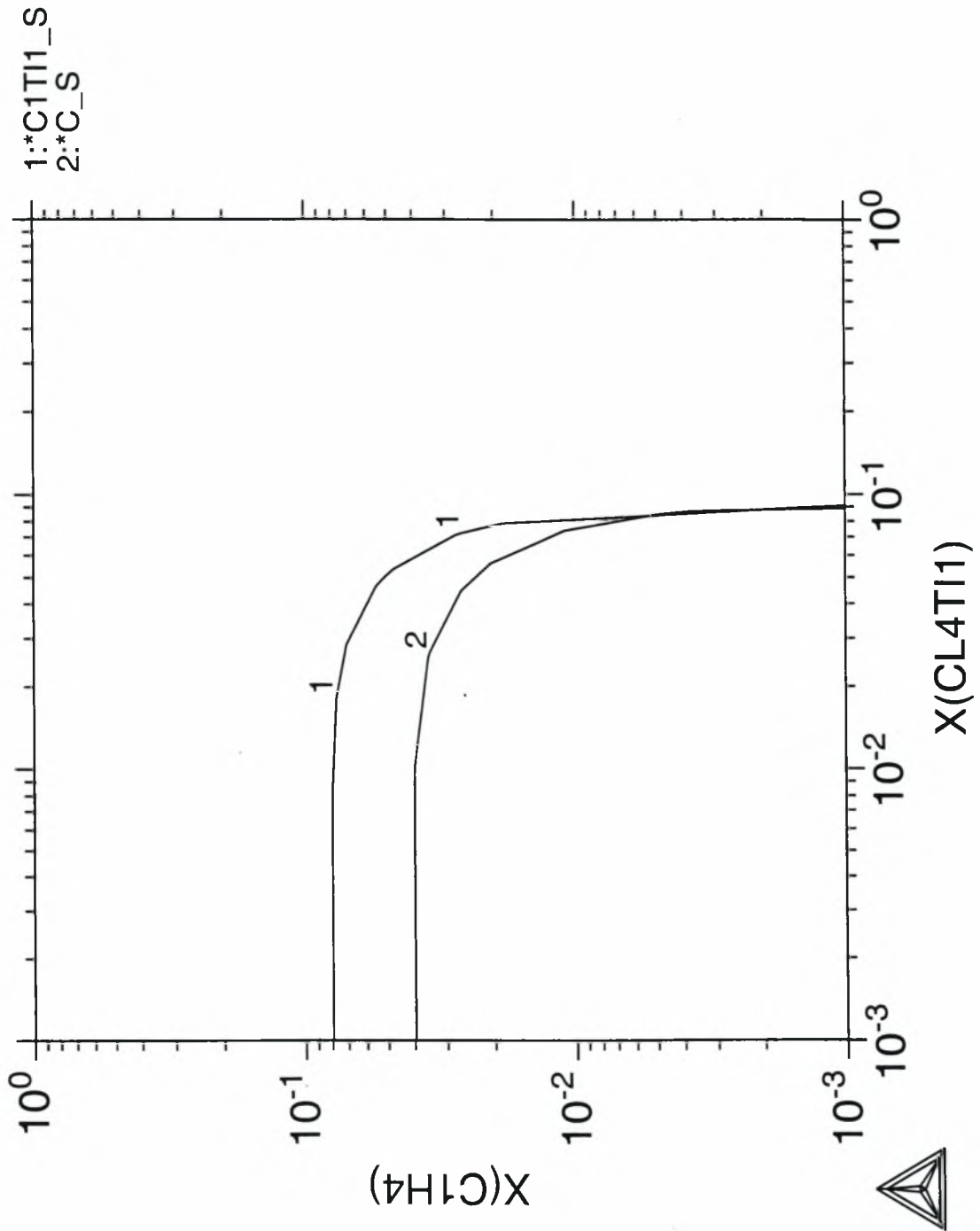
C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.4630E-01, Mass 5.8568E-01 Mass fractions:

AR 0.00000E+00 C1H4 1.33569E+00 TI 0.00000E+00

CL4TI1 0.00000E+00 H -3.35687E-01

THERMO-CALC (98.06.18:04.07) :1100 *C, x(h)=.22



Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=773, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -1.76570E+05, Enthalpy -3.69776E+04, Volume 1.08342E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	1.4555E-09	-1.3078E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	3.0358E-76	-1.1176E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	4.7041E-30	-4.3402E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	5.6972E-05	-6.2812E+04	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	8.2574E-03	-3.0829E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0065E+00, Mass 3.8482E+01 Mass fractions:

AR	7.26670E-01	TI	2.05743E-02	C1H4	1.12173E-14
CL4TI1	2.46470E-01	H	6.28598E-03		

Constitution:

AR	8.19647E-01	C3H8	1.00000E-30	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.40510E-01	C3H6_2	1.00000E-30	C2CL2	1.00000E-30
CL6TI2	3.80670E-02	C3H6_1	1.00000E-30	C2CL1H5	1.00000E-30
CL3TI1	1.31640E-03	C3H6	1.00000E-30	C2CL1H3	1.00000E-30
CL4TI1	4.57909E-04	C3H4_2	1.00000E-30	C2CL1H1	1.00000E-30
CL1H1	1.62008E-06	C3H4_1	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL2TI1	4.44630E-08	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	4.78401E-13	C3	1.00000E-30	C6H6	1.00000E-30
C1H4	3.15083E-14	C2H6	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
CL1TI1	1.77665E-17	C2H5	1.00000E-30	C1H2	1.00000E-30
CL	5.82284E-18	C2H4	1.00000E-30	C1H1	1.00000E-30
C1H3	1.62945E-24	C2H3	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
TI	1.06450E-24	C2H2	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
CL2	7.17445E-25	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	3.26640E-25	C2CL6	1.00000E-30	C1CL2H2	1.00000E-30
C6CL1H5	1.00000E-30	C2CL5H1	1.00000E-30	C1CL2H1	1.00000E-30
C4H8_1	1.00000E-30	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C4H8	1.00000E-30	C2CL4H2	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C4H6_2	1.00000E-30	C2CL4	1.00000E-30	C1CL1H2	1.00000E-30
C4H6_1	1.00000E-30	C2CL3H3	1.00000E-30	C1CL1H1	1.00000E-30
C4H4	1.00000E-30	C2CL3H1	1.00000E-30	C1CL1	1.00000E-30
C4H2	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C4H10_2	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C4H10_1	1.00000E-30	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C4	1.00000E-30	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

TI	7.99466E-01	AR	0.00000E+00	H	-6.73167E-02
C1H4	2.67851E-01	CL4TI1	0.00000E+00		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.3464E-02, Mass 4.4751E+00 Mass fractions:

TI	1.00000E+00	H	0.00000E+00	CL4TI1	0.00000E+00
AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00		

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=773, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773.00, Pressure 5.066300E+04

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01

Total Gibbs energy -1.77306E+05, Enthalpy -3.33486E+04, Volume 1.16932E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	1.3486E-09	-1.3127E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	3.5165E-74	-1.0870E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	1.4815E-18	-2.6386E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	6.3298E-05	-6.2135E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	3.9952E-14	-1.9828E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0817E+00, Mass 3.7880E+01 Mass fractions:

AR 7.38215E-01 H 8.60530E-03 TI -1.07880E-03

CL4TI1 2.50385E-01 C1H4 3.87340E-03

Constitution:

AR	7.59434E-01	C3H4_2	1.43526E-18	C2CL3	1.00000E-30
H2	1.73446E-01	C1CL1H2	3.41714E-19	C2CL2	1.00000E-30
CL4TI1	5.30416E-02	C3H4_1	3.01522E-19	C2CL3H1	1.00000E-30
C1H4	9.92309E-03	C4H10_1	1.57202E-19	C2CL3H3	1.00000E-30
CL1H1	3.98154E-03	C2H3	1.21987E-19	C2CL4	1.00000E-30
CL6TI2	1.04389E-04	C4H10_2	9.18672E-20	C2CL1	1.00000E-30
CL3TI1	6.89348E-05	C4H8_1	3.62654E-20	C2	1.00000E-30
C2H6	7.92906E-09	C4H6_2	8.86669E-21	C2CL4H2	1.00000E-30
C2H4	2.12888E-10	C6H6	2.73797E-21	C2CL5	1.00000E-30
C1CL1H3	2.04809E-10	C2CL1H1	1.91017E-22	C2CL5H1	1.00000E-30
C4H8	3.82813E-11	C2CL2H4	6.33156E-23	C1H1	1.00000E-30
CL2TI1	1.05260E-12	C4H6_1	1.33878E-23	C1CL4	1.00000E-30
H	5.31522E-13	C5H8_1	2.60640E-24	C2CL6	1.00000E-30
C1H3	4.61885E-13	C2CL2H2_1_1C	1.31427E-24	C1CL3	1.00000E-30
C3H8	2.99010E-14	C2CL2H2_CIS	1.09403E-24	C2H1	1.00000E-30
CL	1.28802E-14	C2CL2H2_TRAN	8.78156E-25	C3	1.00000E-30
C3H6_2	1.12200E-14	C1CL2H1	3.97445E-25	C1CL2	1.00000E-30
C3H6	1.09906E-14	C1H2	1.92768E-25	C3H1	1.00000E-30
C2H2	7.28566E-15	CL1TI1	1.90143E-25	C4	1.00000E-30
C2CL1H5	4.39974E-15	C4H4	9.95852E-26	C5	1.00000E-30
C2H5	1.40606E-16	C1CL3H1	6.56530E-27	C1CL1	1.00000E-30
C2CL1H3	1.09783E-16	C6CL1H5	3.07503E-28	C12H26	1.00000E-30
CL2	3.51044E-18	C1CL1H1	1.57186E-28	C	1.00000E-30
C1CL2H2	2.87712E-18	C4H2	2.44498E-30		
C3H6_1	1.71134E-18	TI	1.00000E-30		

CLTI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -8.1707E-02, Mass 2.4467E+00 Mass fractions:

TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02

C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=973, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.13572E+05, Enthalpy -2.87891E+04, Volume 1.38176E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	9.8527E-10	-1.6777E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	1.1121E-65	-1.2100E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	4.1982E-28	-5.0998E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	4.3366E-05	-8.1271E+04	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	4.8989E-03	-4.3029E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0059E+00, Mass 3.8450E+01 Mass fractions:
AR 7.27278E-01 TI 1.97550E-02 C1H4 2.38298E-13
CL4TI1 2.46676E-01 H 6.29124E-03

Constitution:

AR	8.08955E-01	C3H8	1.00000E-30	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.38650E-01	C3H6_2	1.00000E-30	C2CL2	1.00000E-30
CL3TI1	2.58021E-02	C3H6_1	1.00000E-30	C2CL1H5	1.00000E-30
CL6TI2	2.37763E-02	C3H6	1.00000E-30	C2CL1H3	1.00000E-30
CL4TI1	2.74422E-03	C3H4_2	1.00000E-30	C2CL1H1	1.00000E-30
CL1H1	5.50340E-05	C3H4_1	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL2TI1	1.69207E-05	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	5.66141E-10	C3	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
CL1TI1	1.29076E-12	C4H2	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1H4	6.60073E-13	C2H5	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
CL	2.11559E-13	C4H4	1.00000E-30	C1H1	1.00000E-30
TI	3.59208E-18	C2H3	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	3.43881E-19	C4H6_1	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
C1H3	4.86101E-20	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	4.08459E-21	C2CL6	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL1H2	5.21802E-27	C2CL5H1	1.00000E-30	C1CL2H1	1.00000E-30
C2H4	1.42231E-27	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C2H6	4.38534E-28	C2CL4H2	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C1H2	6.07492E-29	C2CL4	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C2H2	2.28042E-29	C2CL3H3	1.00000E-30	C1CL1H1	1.00000E-30
C1CL2H2	1.50565E-29	C2CL3H1	1.00000E-30	C1CL1	1.00000E-30
C6H6	1.00000E-30	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C4H10_2	1.00000E-30	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C4H10_1	1.00000E-30	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C4	1.00000E-30	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02
C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.4136E-02, Mass 4.5072E+00 Mass fractions:
TI 1.00000E+00 H 0.00000E+00 CL4TI1 0.00000E+00
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=973, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.15383E+05, Enthalpy -2.61050E+04, Volume 1.49217E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	9.1236E-10	-1.6839E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	1.8695E-64	-1.1871E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	1.2844E-18	-3.3328E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	4.8787E-05	-8.0318E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	2.5651E-12	-2.1591E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0985E+00, Mass 3.7553E+01 Mass fractions:

AR 7.44646E-01 H 9.45963E-03 TI -7.47864E-03

CL4TI1 2.52567E-01 C1H4 8.06086E-04

Constitution:

AR	7.49098E-01	C1CL1H2	5.33891E-15	C1CL2	3.91686E-24
H2	1.75483E-01	C2H3	3.95551E-15	C2H1	1.66002E-24
CL4TI1	4.61303E-02	C3H4_1	3.67368E-15	C2CL3H1	1.06633E-24
CL1H1	2.62077E-02	C2CL1H1	2.59250E-16	C1CL1	4.19595E-25
C1H4	2.01935E-03	C3H6_1	1.91364E-16	C3H1	2.65935E-26
CL3TI1	1.02467E-03	C6H6	2.69175E-17	C2CL3H3	1.78855E-26
CL6TI2	3.74972E-05	C4H6_2	2.31076E-17	C1CL3	5.63659E-27
C2H4	8.31010E-09	C4H8_1	2.10867E-18	C1H1	3.84684E-27
C1CL1H3	4.70167E-09	CL1TI1	2.86083E-19	TI	1.88084E-27
C2H6	3.24287E-09	C2CL2H2_1_1C	2.40095E-19	C2CL1	1.61151E-29
CL2TI1	1.58747E-09	C1CL2H1	2.33025E-19	C1CL4	1.57806E-29
H	6.36914E-10	C2CL2H2_CIS	2.06750E-19	C2	1.00000E-30
C1H3	1.32187E-10	C2CL2H2_TRAN	1.78475E-19	C2CL3	1.00000E-30
C2H2	1.05273E-10	C4H6_1	1.72641E-19	C2CL4	1.00000E-30
CL	8.95513E-11	C4H4	1.53162E-19	C2CL4H2	1.00000E-30
C4H8	5.88974E-11	C1H2	1.46841E-19	C2CL5	1.00000E-30
C3H6_2	4.36373E-13	C4H10_1	1.40421E-19	C2CL5H1	1.00000E-30
C3H6	4.31369E-13	C2CL2H4	1.39916E-19	C2CL6	1.00000E-30
C2CL1H3	2.52965E-13	C4H10_2	6.39010E-20	C3	1.00000E-30
C2CL1H5	1.11654E-13	C1CL3H1	1.94641E-21	C4	1.00000E-30
CL2	6.16153E-14	C5H8_1	1.19939E-21	C5	1.00000E-30
C2H5	2.72136E-14	C1CL1H1	1.19069E-21	C12H26	1.00000E-30
C3H8	1.88061E-14	C4H2	1.08114E-21	C	1.00000E-30
C3H4_2	1.40097E-14	C6CL1H5	1.70185E-22		
C1CL2H2	6.52097E-15	C2CL2	5.36183E-23		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.1731E-02, Mass 2.7469E+00 Mass fractions:

TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02

C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

C_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -6.7422E-03, Mass 2.6991E-02 Mass fractions:

C1H4 1.33569E+00 CL4TI1 0.00000E+00 H -3.35687E-01

AR 0.00000E+00 TI 0.00000E+00

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=1173, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.52558E+05, Enthalpy -1.90529E+04, Volume 1.70185E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	6.8867E-10	-2.0575E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	1.6952E-59	-1.3198E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	5.6414E-27	-5.8946E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	3.3751E-05	-1.0042E+05	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	3.0249E-03	-5.6575E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0060E+00, Mass 3.8456E+01 Mass fractions:

AR	7.27164E-01	TI	1.99081E-02	C1H4	1.70937E-12
CL4TI1	2.46637E-01	H	6.29026E-03		

Constitution:

AR	7.91809E-01	C1H1	2.45426E-29	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.35541E-01	C2CL1H3	1.84359E-29	C2CL2	1.00000E-30
CL3TI1	6.70886E-02	C1CL1	1.41278E-29	C2CL1H5	1.00000E-30
CL6TI2	2.39040E-03	C2CL1H1	1.67350E-30	C4	1.00000E-30
CL4TI1	2.33866E-03	C6H6	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
CL2TI1	4.36367E-04	C3H4_1	1.00000E-30	C2CL1	1.00000E-30
CL1H1	3.95619E-04	C3H1	1.00000E-30	C2	1.00000E-30
H	6.10464E-08	C3	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
CL1TI1	1.40903E-09	C3H4_2	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
CL	1.55611E-10	C3H6	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1H4	4.63520E-12	C3H6_1	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
TI	6.86734E-14	C3H6_2	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	9.76287E-16	C3H8	1.00000E-30	C1CL3H1	1.00000E-30
C1H3	4.13187E-17	C2H1	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	1.40671E-18	C2CL6	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C1CL1H2	1.35516E-22	C2CL5H1	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1H2	9.48865E-24	C2CL5	1.00000E-30	C1CL2	1.00000E-30
C2H4	7.03807E-24	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C2H2	5.85661E-24	C2CL4	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	2.35619E-25	C2CL3H3	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C2H6	1.03389E-25	C2CL3H1	1.00000E-30	C6CL1H5	1.00000E-30
C1CL1H1	2.02570E-27	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C1CL2H1	3.76912E-28	C2CL2H4	1.00000E-30	C	1.00000E-30
C2H3	3.20416E-28	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C2H5	5.70795E-29	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:

TI	7.99466E-01	AR	0.00000E+00	H	-6.73167E-02
C1H4	2.67851E-01	CL4TI1	0.00000E+00		

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.4010E-02, Mass 4.5012E+00 Mass fractions:

TI	1.00000E+00	H	0.00000E+00	CL4TI1	0.00000E+00
AR	0.00000E+00	C1H4	0.00000E+00		

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=1173, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1173.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.55020E+05, Enthalpy -1.85909E+04, Volume 1.81690E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	6.4507E-10	-2.0639E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	2.4622E-58	-1.2937E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	1.0345E-19	-4.2635E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	3.7270E-05	-9.9454E+04	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	2.4527E-10	-2.1582E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.0998E+00, Mass 3.7337E+01 Mass fractions:

AR 7.48950E-01 H 9.70941E-03 TI -1.27208E-02

CL4TI1 2.54027E-01 C1H4 3.44706E-05

Constitution:

AR	7.41671E-01	C3H6_2	1.10583E-14	C3H1	4.64564E-22
H2	1.65275E-01	C3H6	1.10105E-14	C1H1	3.34238E-22
CL1H1	5.05402E-02	C2CL1H5	9.18661E-15	C2CL3H1	2.14970E-22
CL4TI1	3.39676E-02	C3H4_1	4.47043E-15	C4H10_1	3.70042E-23
CL3TI1	8.42279E-03	C1H2	1.42695E-16	C1CL3	3.10540E-23
C1H4	8.49982E-05	C1CL2H1	6.87002E-17	C4H10_2	1.43090E-23
CL6TI2	3.76777E-05	C3H8	2.93839E-17	C6CL1H5	3.78469E-24
CL2TI1	4.73552E-07	C3H6_1	9.88394E-18	C5H8_1	2.95068E-24
H	6.74107E-08	C2CL2H2_1_1C	4.54556E-18	C2CL1	1.78266E-24
CL	1.80025E-08	C2CL2H2_CIS	3.99456E-18	C	1.11510E-24
C1CL1H3	2.70252E-09	C2CL2H2_TRAN	3.61928E-18	C2CL3H3	2.34294E-25
C2H4	1.59170E-09	C1CL1H1	3.19155E-18	C1CL4	3.41216E-26
C2H2	1.08622E-09	C4H6_2	1.36278E-18	C2CL3	2.06439E-27
C1H3	6.86151E-10	C4H4	6.47492E-19	C3	9.17459E-28
C2H6	2.85116E-11	C1CL3H1	2.22787E-19	C2	2.38822E-28
CL2	1.30665E-11	C4H2	2.07114E-19	C2CL4	7.08135E-29
C2CL1H3	4.36814E-13	C2CL2H4	1.34264E-19	C2CL4H2	2.17718E-30
C1CL1H2	2.35769E-13	C2CL2	1.00027E-19	C2CL6	1.00000E-30
C2H3	6.56226E-14	C6H6	7.69282E-20	C5	1.00000E-30
C1CL2H2	4.74239E-14	C1CL2	3.06672E-20	C2CL5	1.00000E-30
C4H8	4.58398E-14	C4H6_1	2.89178E-20	C2CL5H1	1.00000E-30
C2CL1H1	3.25176E-14	C2H1	2.46684E-20	C12H26	1.00000E-30
C3H4_2	1.46551E-14	C1CL1	2.01573E-20	C4	1.00000E-30
C2H5	1.42547E-14	C4H8_1	9.29796E-21		
CL1TI1	1.32174E-14	TI	5.56829E-21		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.9840E-02, Mass 2.9897E+00 Mass fractions:

TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02

C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=4E-2, T=1373, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.59514E+01
Total Gibbs energy -2.92924E+05, Enthalpy -1.23243E+04, Volume 1.99939E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.0855E-01	5.0778E-10	-2.4431E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.0641E-01	1.3040E-55	-1.4427E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.7455E-02	2.8279E-26	-6.7157E+05	SER
H	4.0000E-02	8.7736E-04	2.7103E-05	-1.2005E+05	SER
TI	1.6000E-01	1.6672E-01	1.9556E-03	-7.1201E+04	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.0069E+00, Mass 3.8498E+01 Mass fractions:
AR 7.26372E-01 TI 2.09760E-02 C1H4 6.90601E-12
CL4TI1 2.46368E-01 H 6.28340E-03

Constitution:

AR	7.88892E-01	C1CL1	2.12199E-24	C2CL2H2_1_1C	1.00000E-30
H2	1.34586E-01	C2CL1H1	1.35892E-25	C2CL2	1.00000E-30
CL3TI1	7.12627E-02	C2CL1H3	7.43987E-26	C3H6	1.00000E-30
CL2TI1	2.89533E-03	C	6.56006E-26	C3H6_1	1.00000E-30
CL1H1	1.30321E-03	C2H5	4.93932E-26	C3H6_2	1.00000E-30
CL4TI1	9.19645E-04	C1CL2	1.58011E-26	C2CL1	1.00000E-30
CL6TI2	1.39507E-04	C2H1	1.71113E-28	C2	1.00000E-30
H	1.71856E-06	C2CL1H5	1.54511E-28	C6H6	1.00000E-30
CL1TI1	1.59478E-07	C1CL3H1	9.78423E-29	C3H8	1.00000E-30
CL	1.37566E-08	C6CL1H5	1.00000E-30	C4	1.00000E-30
TI	7.20821E-11	C3	1.00000E-30	C4H10_1	1.00000E-30
C1H4	1.86731E-11	C3H1	1.00000E-30	C1CL4	1.00000E-30
CL2	1.81341E-13	C3H4_1	1.00000E-30	C4H10_2	1.00000E-30
C1H3	4.92201E-15	C3H4_2	1.00000E-30	C1CL3	1.00000E-30
C1CL1H3	7.24820E-17	C2CL6	1.00000E-30	C4H2	1.00000E-30
C1CL1H2	1.48773E-19	C2CL5H1	1.00000E-30	C4H4	1.00000E-30
C1H2	4.51448E-20	C2CL5	1.00000E-30	C4H6_1	1.00000E-30
C2H2	4.01411E-20	C2CL4H2	1.00000E-30	C4H6_2	1.00000E-30
C2H4	2.95046E-21	C2CL4	1.00000E-30	C4H8	1.00000E-30
C1CL2H2	1.48592E-22	C2CL3H3	1.00000E-30	C4H8_1	1.00000E-30
C1CL1H1	3.98520E-23	C2CL3H1	1.00000E-30	C5	1.00000E-30
C2H6	5.06872E-24	C2CL3	1.00000E-30	C12H26	1.00000E-30
C1CL2H1	3.21612E-24	C2CL2H4	1.00000E-30	C5H8_1	1.00000E-30
C2H3	3.09589E-24	C2CL2H2_TRAN	1.00000E-30		
C1H1	2.79400E-24	C2CL2H2_CIS	1.00000E-30		

C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles -1.0000E-01, Mass 2.9945E+00 Mass fractions:
TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02
C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00

TI_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.3134E-02, Mass 4.4593E+00 Mass fractions:
TI 1.00000E+00 H 0.00000E+00 CL4TI1 0.00000E+00
AR 0.00000E+00 C1H4 0.00000E+00

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

X(AR)=7E-1, X(CL4TI1)=5E-2, X(C1H4)=5E-2, X(H)=1.6E-1, T=1373, P=50663, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1373.00, Pressure 5.066300E+04
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 4.03267E+01
Total Gibbs energy -2.95978E+05, Enthalpy -1.05742E+04, Volume 2.14579E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
AR	7.0000E-01	6.9343E-01	4.7314E-10	-2.4512E+05	SER
CL4TI1	5.0000E-02	2.3519E-01	2.2901E-54	-1.4100E+06	SER
C1H4	5.0000E-02	1.9890E-02	1.1834E-20	-5.2380E+05	SER
H	1.6000E-01	3.9989E-03	2.9093E-05	-1.1924E+05	SER
TI	4.0000E-02	4.7492E-02	6.2042E-09	-2.1574E+05	SER

GAS#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1000E+00, Mass 3.7333E+01 Mass fractions:

AR 7.49038E-01 H 9.71840E-03 TI -1.28157E-02

CL4TI1 2.54056E-01 C1H4 3.20290E-06

Constitution:

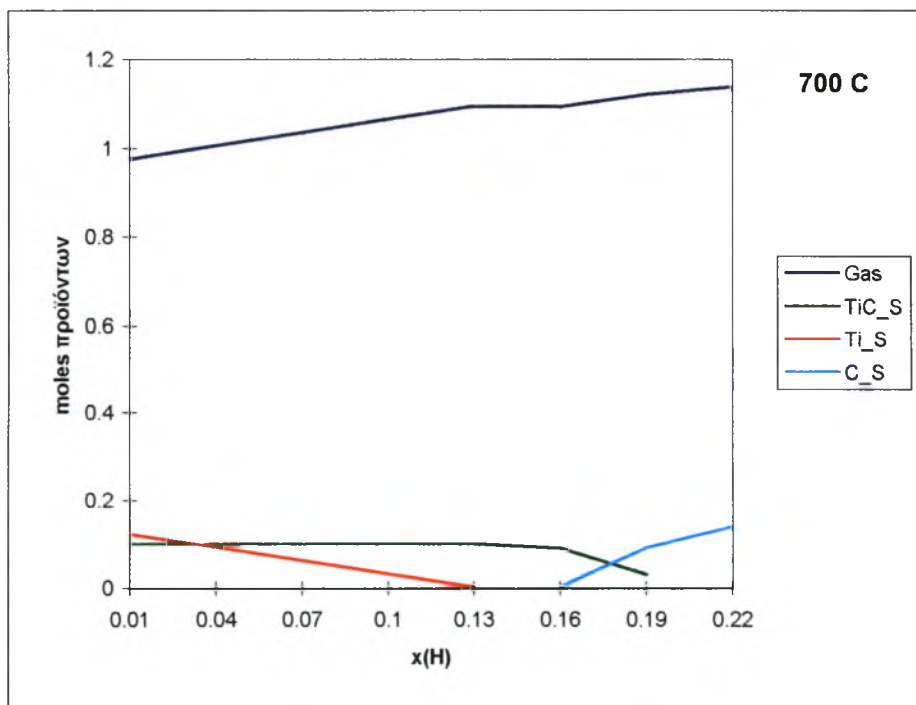
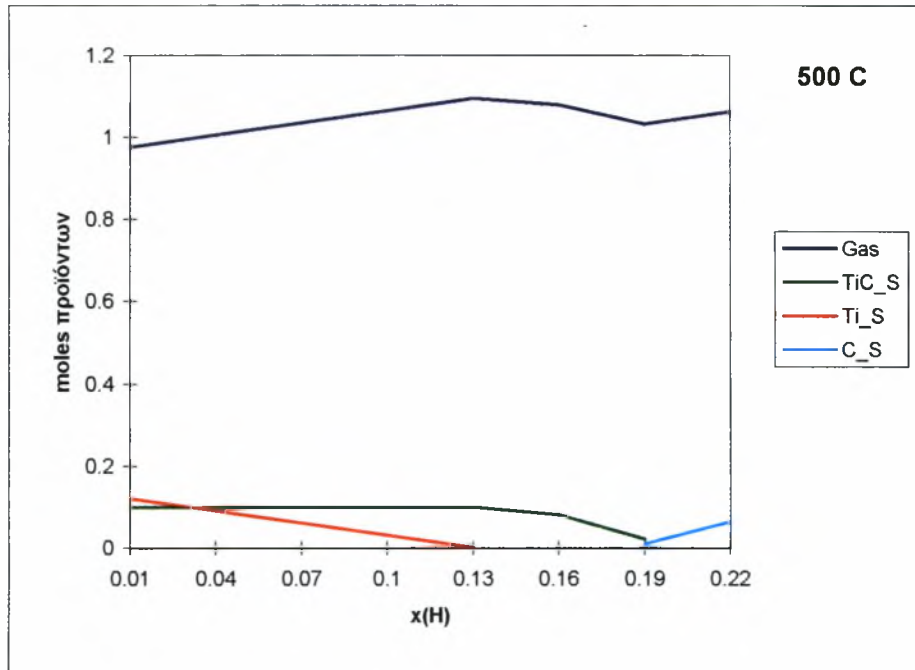
AR	7.35068E-01	C3H4_1	3.72153E-15	C1CL3	8.04213E-21
H2	1.55074E-01	C1CL2H1	2.56018E-15	C4H6_1	5.29235E-21
CL1H1	6.78539E-02	C2CL1H5	1.06112E-15	C2CL3H1	4.86399E-21
CL3TI1	2.58022E-02	C1CL1H1	6.54028E-16	C2CL1	4.72249E-21
CL4TI1	1.61513E-02	C3H6	5.79719E-16	C6H6	6.56757E-22
CL2TI1	2.16123E-05	C3H6_2	5.78592E-16	C4H8_1	1.26806E-22
CL6TI2	1.82888E-05	C4H8	3.57996E-16	C3	1.51428E-23
C1H4	7.81409E-06	TI	2.28688E-16	C2	9.58664E-24
H	1.84474E-06	C1CL1	3.24428E-17	C1CL4	3.96865E-24
CL	6.67273E-07	C2CL2H2_1_1C	2.20208E-17	C2CL3	1.13490E-24
C2H2	4.59510E-09	C2CL2H2_CIS	1.96130E-17	C2CL3H3	7.55784E-25
C1H3	1.91882E-09	C2CL2H2_TRAN	1.83947E-17	C6CL1H5	1.08928E-25
C1CL1H3	1.37061E-09	C2H1	1.82482E-17	C4H10_1	6.80355E-26
CL2	4.26660E-10	C2CL2	1.27714E-17	C5H8_1	2.44129E-26
C2H4	3.89166E-10	C1CL2	1.17181E-17	C4H10_2	2.33382E-26
CL1TI1	2.45420E-11	C4H2	5.81231E-18	C2CL4	1.15363E-26
C1CL1H2	2.62084E-12	C1CL3H1	3.77797E-18	C2CL4H2	4.11342E-29
C2H6	7.70339E-13	C4H4	1.19129E-18	C5	1.00000E-30
C2CL1H1	7.02951E-13	C1H1	9.45320E-19	C2CL5	1.00000E-30
C2CL1H3	4.43439E-13	C3H6_1	8.67564E-19	C2CL5H1	1.00000E-30
C2H3	3.80418E-13	C3H1	3.51160E-19	C2CL6	1.00000E-30
C1CL2H2	1.26971E-13	C3H8	2.10166E-19	C12H26	1.00000E-30
C1H2	1.63957E-14	C4H6_2	1.19674E-19	C4	1.00000E-30
C3H4_2	1.09189E-14	C2CL2H4	7.73319E-20		
C2H5	6.99329E-15	C	2.06772E-20		

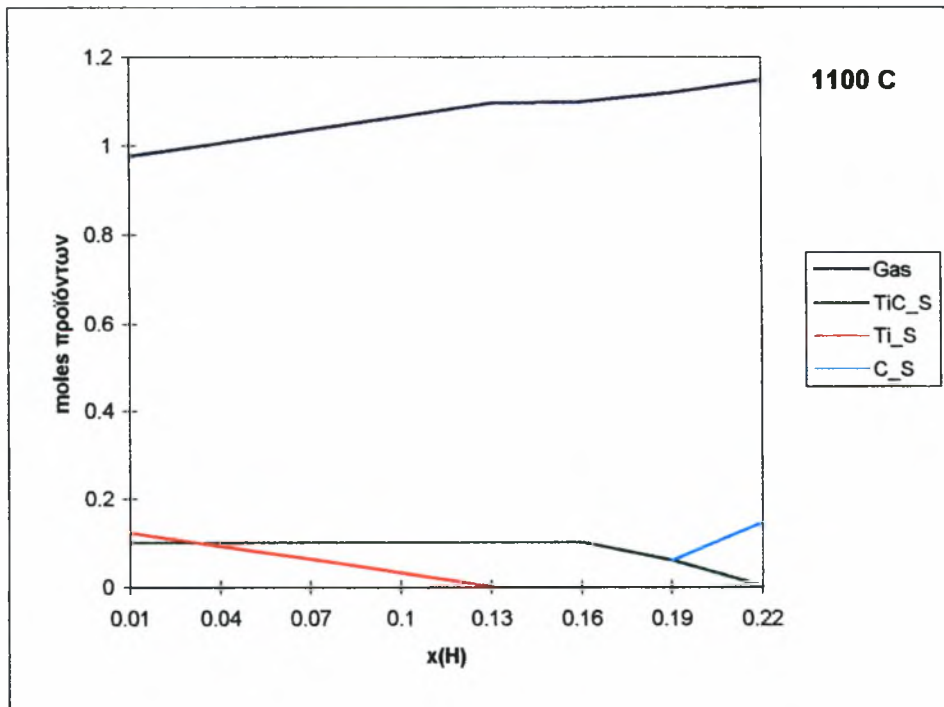
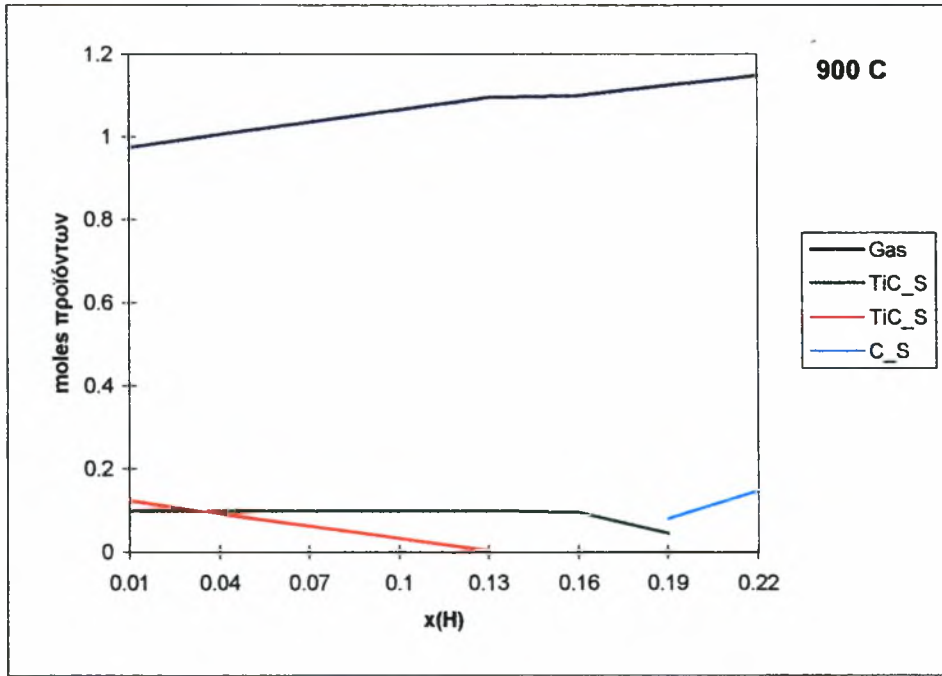
C1TI1_S#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles -9.9985E-02, Mass 2.9941E+00 Mass fractions:

TI 7.99466E-01 AR 0.00000E+00 H -6.73167E-02

C1H4 2.67851E-01 CL4TI1 0.00000E+00





Φωτογραφία Δομής
Εργαλειοχάλυβα D2
(1000X)



