

Diffuse Korngrenzen thermodynamisch scharf
– ein voll physikalisch eingebettetes Multiphasenfeldmodell

von Thilo Moshagen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer.nat –

Vorgelegt im Fachbereich 3 (Mathematik & Informatik)
der Universität Bremen
im August 2010

Datum des Promotionskolloquiums: 26.11.2010

Gutachter: Prof. Dr. Alfred Schmidt, Universität Bremen
Prof. Dr. Gerald Warnecke, Universität Magdeburg

Danksagung

An dieser Stelle will ich allen danken, die mir bei und während der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben.

An erster Stelle natürlich Alfred, gemeint ist Professor Dr. Alfred Schmidt, der mich vertrauensvoll in seine Betreuung genommen hat und sechs lange Jahre geduldig und freundlich die Mittel zu meiner Unterstützung aufgebracht und mir stets Unbill vom Leibe gehalten hat. Professor Dr. Gerald Warnecke danke ich ganz herzlich für sein Interesse und die Bereitschaft, die Rolle des Zweitgutachters zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt auch Rüdiger Müller, meinem eifrigsten Leser, der mit großem Interesse und Aufwand meine Arbeit nachvollzogen und fundierte Kritik erarbeitet hat. In den Kreis der ersten Adressen für schwierige Fragen gehört auch Elmar Plischke, der mir besonders in den fachlich etwas abseits liegenden Dingen ein guter Ratgeber war. Ich will ebenfalls die Hilfsbereitschaft Professor Michael Böhms hervorheben, der sich bei Bedarf immer Zeit genommen hat, obwohl er des aufwändigen Professorenamtes wegen gar keine hatte und auch an sich nicht für mich zuständig war.

Es ist sicher völlig unmöglich, eine so langandauernde Arbeit ohne ein Umfeld aus lieben und hilfsbereiten Kollegen zu bestreiten. Nur die Wichtigsten, die mir mit Rat und Freundlichkeit zur Seite standen, kann ich nennen. So schulde ich an erster Stelle Herrn Benke viel, dem ich zu Allem für Geduld danken muss, genauso Arsen, auch für sein gern geteiltes Wissen, Bettina besonders und Caro, Jonathan und Simone sowieso. Ronald Stöver darf dabei keinesfalls vergessen werden, ebenso die beiden Sören. All diese konnte man jederzeit fragen und es fielen immer ein paar aufmunternde Worte, wenn einer dieser den Kopf durch die Tür steckte. Gut auch, dass die Techniker Ingo, Georg, Günter und anfangs Jörg Brand mir mindestens genauso angenehme Mitarbeiter waren wie die Wissenschaftler. Ebenso Julitta von Deetzen. Hier holte man sich gerne Hilfe. Dank all dieser Kollegen und Professoren und auch vieler, die ich nicht nennen kann, hatte ich das Privileg, zu den Leuten zu gehören, die den Montag nicht fürchten.

Doch am Wichtigsten ist es, meiner Frau Ludmila zu danken. Sie hatte sicher von Allen die meiste Last mit dieser Promotion, musste einen Mann regelrecht betreuen, der phasenweise zerstreuterweise außerstande war, in den Laden zu gehen und drei Dinge zu kaufen. Sie hatte also manchmal drei Kinder zu versorgen, von denen sie zwei auch noch so nebenbei zur Welt gebracht hat. Ohne ihre Unterstützung hätte ich nicht einmal die Zeit gehabt, die ich benötigte, und ohne ihre Liebe hätte ich nie die Kraft aufgebracht, dieses Unternehmen zu Ende zu führen und niemals bei einem Unternehmen mit solchen Durststrecken den Mut bewahrt. Ihr gebührt mein größter Dank.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
1.1	Die austenitisch-perlitische Umwandlung im Stahl	10
1.2	Stand der Modellierung durch Phasenfelder	11
1.3	Ziele, Aufbau, Methodik und Resultate der Arbeit	12
2	Thermodynamische Grundlagen	15
2.1	Größen, Dichten, Flüsse	15
2.1.1	Intensive und extensive Zustandsgrößen	15
2.1.2	Differentialoperatoren auf vektoriellen Größen und Systemen	16
2.1.3	Fluss	16
2.1.4	Teilchenzahlen, Massen und ihre Dichten im Gemisch	17
2.2	Gleichgewichts-Thermodynamik	18
2.2.1	Thermodynamische Größen und Potentiale	19
2.2.2	Konsistente Systeme im Gleichgewicht	29
2.3	Freie Energie und Phasendiagramm	29
3	Thermodynamik in der Nähe des Gleichgewichts	33
3.1	Bilanzgleichungen für Dichten	33
3.2	Die Onsager-Relationen	34
3.2.1	Entwicklung der verallgemeinerten Flüsse	35
3.2.2	Die Symmetrie der Onsager-Koeffizienten	36
3.2.3	Entropie als Bilinearform	36
3.2.4	Verallgemeinerte Flüsse aus thermodynamischen Kräften	37
3.2.5	Fluss, Quelldichte und Erhaltungsgleichung des Potentials	38
3.2.6	Bilanzgleichungen der Größen	39
3.2.7	Das Curie'sche Prinzip	40
3.2.8	Implikationen räumlich variabler Matrix der Bilinearform	43
3.3	Die Mobilitätsmatrix	43
3.3.1	Mobilitätsmatrix und Potentialmaximierung	44
3.4	Randbedingungen	46
3.5	Entropiemaximierung für nicht-isotrope Systeme	47
3.5.1	Positivitätskriterien und Ausblick	47
3.6	Diskussion	49
3.6.1	Bedeutung räumlich konstanter Matrix der Bilinearform	49
3.7	Zusammenfassung	49
3.7.1	Beispiel: Wärmeleitungsgleichung	50

3.8	Einige kontinuumsmechanische Balancen	52
3.9	Lokale Erhaltung des Volumens	56
3.9.1	Lokale Erhaltung und Mobilitätsmatrix	56
3.9.2	Charakterisierung der Mobilitätsmatrix	57
3.9.3	Weitere anzutreffende Realisierungen der lokalen Erhaltung des Volumens	58
4	Grenzflächen und Umwandlungen	61
4.1	Felder an Grenzflächen	62
4.1.1	Bilanzen über bewegte Grenzflächen	62
4.2	Das Stefan-Problem	63
4.2.1	Probleme der Simulation scharfer Grenzflächen	64
4.3	Der kritische Radius	65
4.4	Makroskopische Umwandlungsmodelle	65
4.4.1	Keimbildung	65
4.4.2	Wachstumsgeschwindigkeit	65
4.4.3	Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung	65
4.4.4	Spannungen und Phasenumwandlungen	67
5	Numerik	69
5.1	Anfangs-Randwert-Probleme	69
5.1.1	Allgemeine parabolische Anfangs-Randwert-Probleme	69
5.2	Zeitliche und räumliche Diskretisierung	70
5.2.1	Räumliche Diskretisierung	71
5.2.2	A-priori-Fehlerabschätzungen der numerischen Lösung	74
5.3	Einzelheiten der Diskretisierung	76
5.3.1	Behandlung der Randelemente	76
5.4	Algorithmus und Implementierung	79
5.4.1	Besondere Anforderung Vielkomponentigkeit	79
5.4.2	Fehlerindikatoren	79
5.4.3	Der zeitlich und räumlich adaptive Algorithmus	81
5.4.4	Räumliche Verfeinerungsstrategien	83
5.4.5	Steuerung der Zeitschrittweite	84
5.4.6	Anordnung der Komponenten im System	84
6	Multiphasenfeld-Modelle	85
6.1	Das Phasenfeld zur Darstellung von Materialzuständen	85
6.1.1	Energiefunktional und Minimierung	85
6.1.2	Forderungen an Entwicklungsgleichungen und Potential	87
6.1.3	Gestalt der Beiträge a und w	88
6.1.4	Die Volumen-Potentialdichte	89
6.1.5	Zwangsbedingung und Lagrange-Multiplikator	89
6.1.6	Eine gängige Wahl von a und ihre Funktionalableitung	90
6.2	Modell ohne Zwangsbedingung	91
6.2.1	Modell für zwei Phasen	92
6.2.2	Modell für N Phasen	94
6.3	Analytische Lösungen und Parameteridentifikation	97
6.3.1	Lösungsansatz	97

6.3.2	Stationäre Lösung	98
6.3.3	Travelling-Wave-Lösungen	98
6.4	Asymptotische Entwicklung	100
6.5	Numerische Tests	101
6.5.1	Stationäre Lösung	101
6.5.2	Instationäre Lösung	103
7	Modelle und ihre physikalische Einordnung	111
7.1	Zur Wahl des Potentials nach physikalischer Situation	111
7.2	Modelle und ihre Konsistenz	112
7.3	Ein konsistentes thermodynamisches System	113
7.3.1	Die Gültigkeit der thermodynamischen Relationen	114
7.3.2	Bindungsenergien	117
7.3.3	Wärmekapazitäten, Schmelztemperatur und latente Wärme	119
7.3.4	Mechanische Energiebeiträge	122
7.3.5	Die Potentialbeiträge zur Grenzfläche	122
7.3.6	Das volle Modell aus Grenzflächen- und Volumenpotential	123
7.4	Konsistente Entwicklungsgleichungen	125
7.4.1	Funktionalableitungen und ihre Gradienten	125
7.4.2	Flüsse und Entwicklungsgleichungen	127
7.4.3	Treibende Kräfte aus der elastischen Energie	129
7.4.4	Eigenschaften und Wirkung	130
7.5	Die Meinung der Anderen	133
7.5.1	Bezug zur Thermodynamik von Penrose und Fife	133
7.5.2	Das Phasenfeldmodell nach Stinner und Anderen	134
7.6	Potentiale für die eingeschränkte Betrachtung	138
7.6.1	Treibende Kräfte	139
7.6.2	Das volle System	142
8	Fragen der Modellierung und der Numerik	143
8.0.3	System und Diskretisierung	143
8.1	Typen von Grenzflächen und ihre Koeffizienten	144
8.2	Eigenschaften der Matrix des diskreten Systems	146
9	Simulationen	149
9.1	Tests an einfachen Situationen	149
9.1.1	Wirkung der Dreierprodukte	149
9.1.2	Wirkung unterschiedlicher Mobilitäten bei gerader Grenzfläche	151
9.1.3	Wirkung unterschiedlicher Mobilitäten ohne treibende Kräfte	153
9.2	Simulation eines mesoskopischen Gebiets	154
9.2.1	System und Diskretisierung	155
9.2.2	Randbedingungen	158
9.2.3	Physikalische Parameter	159
9.2.4	Erwartetes Verhalten und numerische Resultate	160

10 Ausblick	173
10.1 Modellierung und Physik	173
10.2 Mehrskalenmodellierung und Methode	174
Anhang	177
A.1 Satz von Perron-Frobenius für symmetrische Matrizen	178
B.2 Kinematik und Elastizität	180
B.2.1 Bewegung und kinematische Größen	180
B.3 Das Cauchy'sche Bewegungsgesetz	181
B.4 Antwortmatrix und Mischungshypothesen	183
B.4.1 Die Antwortmatrix eines homogenen Materials	183
B.4.2 Stoffwerte inhomogener Materialien	184
B.5 Elastische Probleme in zwei Raumdimensionen	186
B.5.1 Treibende Kraft aus der Elastizität in zwei Raumdimensionen	186
C.6 Die Entropie	187
C.6.1 System und Zustand	187
C.6.2 Wahrscheinlichkeit und Entropie	187
C.6.3 Entropie der inneren Energie und Temperatur	189
C.6.4 Entropiezunahme	192
C.6.5 Der Druck	192
C.6.6 Mischungsentropie und chemisches Potential	194
D.7 Funktionalableitungen	197
E.8 Nahegleichgewichtsthermodynamik nach Emmerich	198
E.8.1 Systeme von konservierten Variablen	199
E.8.2 Systeme von extensiven und intensiven Variablen	200

Kapitel 1

Motivation und Einführung

Seit der Mensch Metalle verarbeitet, ist er auch mit den damit notwendig verbundenen, thermisch verursachten Phasenumwandlungsprozessen konfrontiert. Mit der Nutzbarmachung der Metalle fand in gleichem Maße die Beeinflussung der Gefügeeigenschaften durch absichtlich in Gang gesetzte Umwandlungsprozesse Verbreitung. Diese thermische Beeinflussung des Kristallgefüges wird als technische Wärmebehandlung bezeichnet. Stets liegen während der Umwandlung mehrere Phasen des Materials auf einmal vor, denn ein Bauteil wandelt nicht vollständig auf einmal um. Makroskopisch erscheint es, als lägen die verschiedenen Phasen in unterschiedlichen Konzentrationen an den verschiedenen Stellen des behandelten Werkstücks vor, auf genügend kleiner Skala sieht man, dass das Material aus Zonen besteht, in denen die verschiedenen Phasen in reiner Form vorliegen. Obwohl die Inhomogenität des Materials makroskopisch nicht sichtbar ist, sind die Effekte dieser Inhomogenitäten, besonders während der Umwandlung, auf der Skala des Bauteils deutlich zu beobachten. Denn insbesondere haben die unterschiedlichen Phasen im Allgemeinen unterschiedliche Dichten. Daraus resultieren inelastische Dehnungen und die als Greenwood-Johnson-Effekt bekannte Kompensation dieser Dehnungen durch elastische Vorspannungen und auch plastische Dehnungen. Letztere bedeuten bleibenden Verzug. Erstere bedeuten eine Verringerung der makroskopisch wahrnehmbaren Festigkeit während der Umwandlung. Umgekehrt beeinflussen Spannungen die Umwandlung. In jedem Falle bedingen die Vorgänge auf der mesoskopischen Skala, dies ist die Größenskala der Kristallkörner, das makroskopische Verhalten des Werkstücks. Zum umfassenden Verständnis makroskopischer Gesetze ist ein Verständnis der mesoskopischen Vorgänge unabdingbar.

Das Interesse der Industrie an einer besseren Beherrschung des Verzuges in Fertigung und Wärmebehandlung ist enorm. Da die Wärmebehandlung im Allgemeinen der vorletzte Schritt der Fertigung ist, ist die Zerstörung des Bauteiles in diesem Schritt besonders teuer. Auf der International Conference on Distortion Engineering 2006 wurden die Kosten durch unkontrollierten Verzug in der Fertigung auf eine Milliarde Euro jährlich und weltweit geschätzt. Vor diesem Hintergrund und mit den heutigen Möglichkeiten der numerischen Simulation steigerte sich das Interesse an den makroskopischen Materialgesetzen während der Phasenumwandlung und den mikroskopischen und mesoskopischen Prozessen, welche sie verursachen. Im Sonderforschungsbereich 570 *Distortion Engineering* findet sich ein solcher Forschungsansatz, in dessen Rahmen ein großer Teil dieser Arbeit entstanden ist.

Es gibt also guten Grund, das Verhalten von Feststoffen während Phasenumwandlungen auf der mesoskopischen Skala zu untersuchen. Während der Einfluss der Temperatur und der

chemischen Zusammensetzung auf die Umwandlung relativ gut beschrieben sind, sind die Wechselwirkungen von Spannungen und Umwandlung bisher nicht ausreichend bekannt. Das Phasenfeldmodell und besonders das Mehrphasenfeldmodell sind Möglichkeiten zur Modellierung und Simulation solcher Umwandlungen auf der Mesoskala, die Alternativen zu Modellen mit scharfer Grenzfläche darstellen und einige Vorteile bieten.

1.1 Die austenitisch-perlitische Umwandlung im Stahl: Das zu modellierende Phänomen

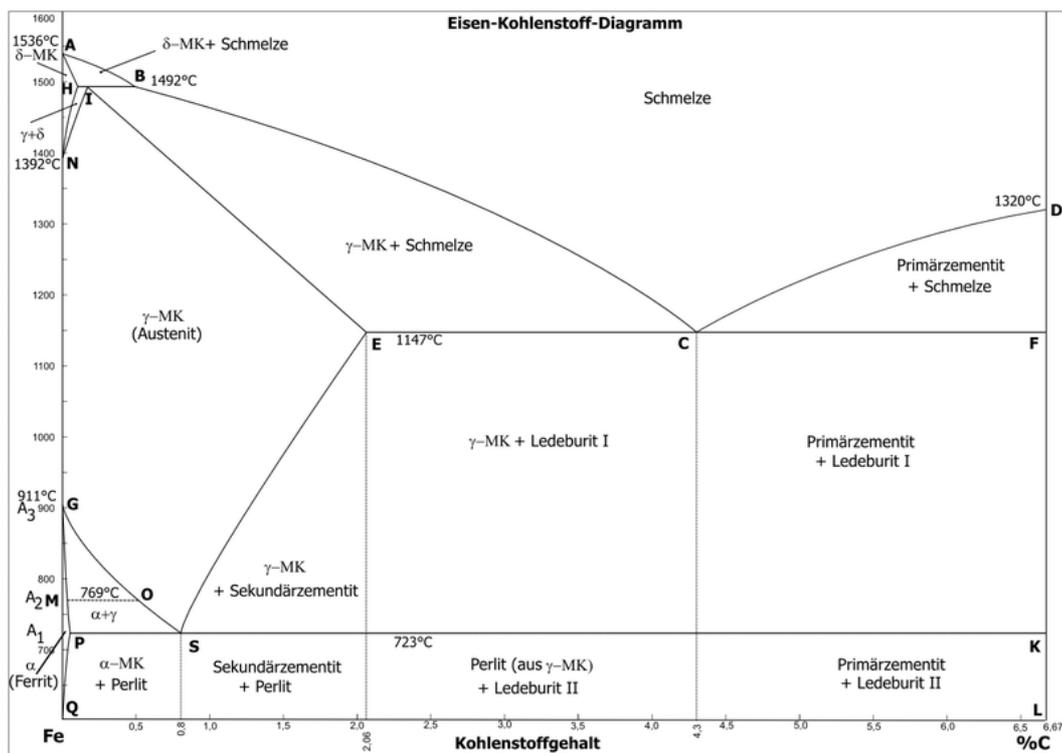


Abbildung 1.1: Das Phasendiagramm des Eisen-Kohlenstoff-Systems, kurz Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, gibt an, bei welcher Temperatur Stahl einer bestimmten Zusammensetzung in welchem Phasenzustand vorliegt. Die für diese Arbeit relevanten Temperaturen und Zusammensetzungen sind die um den Punkt S unten links im Diagramm.

Als Stahl bezeichnet man Eisen-Kohlenstoff-Mischungen mit 0.02-2.0 Massenprozent¹ Kohlenstoff und anderen Elementen, in denen Eisen der Hauptbestandteil ist. Er ist aufgrund guter Verfügbarkeit und der Fähigkeit, durch Legierung und Behandlung einen breiten Bereich von Eigenschaften und Stoffwerten, von zäh bis spröde, von hart bis weich, anzunehmen, nach wie vor einer der meistverwendeten Werkstoffe. Die technisch interessanten Stähle haben einen Kohlenstoffgehalt von 0.2-1.5%. Dem Leser sei empfohlen, sich aus anderen Quellen einen Überblick über das interessante Thema der technischen Stähle und möglicher Anwendungen zu verschaffen, als Einstieg eignet sich zum Beispiel ein gutes Werkstoffkunde-Buch aus den

¹Im Folgenden sind alle Prozentzahlen massenbezogen.

Ingenieurwissenschaften.

Der heiße, noch nicht flüssige Stahl bildet ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter aus, welches man als Austenit bezeichnet. Bei Abkühlung wandelt sich dieses Gitter in ein kubisch-raumzentriertes Gitter um. Dies ist die Phasenumwandlung, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden soll.

Das Phasendiagramm Abbildung 1.1 des Eisen-Kohlenstoff-Systems gibt an, bei welcher Temperatur der Stahl bestimmten Kohlenstoffgehalts in welchem Zustand vorliegt, wobei man voraussetzt, dass durch langsames Erreichen der Temperatur Gleichgewicht hergestellt ist. Der im Rahmen dieser Arbeit interessanteste Bereich des Diagramms ist der Temperaturbereich um die Temperaturlinie A1 (723°C) bei einem Kohlenstoffgehalt von 0.8%, also rund um den Punkt S.

Chemisch gesehen handelt es sich unterhalb von 723°C um eine Legierung von Eisen und Eisenkarbid. Oberhalb der Linie GSE ist der Kohlenstoff bis zu einem Gehalt von 2.06% im dort kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter des Eisens voll löslich. Unterschreitet die Temperatur diese Linie, fällt bei einem Kohlenstoffgehalt unter 0.8% Ferrit, kubisch-raumzentriertes Eisenkristallgitter mit maximal 0.1% Kohlenstoff, aus. Bei höherem Kohlenstoffgehalt fällt, zuerst an den Korngrenzen, Eisenkarbid aus, welches in diesem Zusammenhang Zementit genannt wird.

Durch diese Bildung höher- bzw. niedriger konzentrierter Bereiche nähert sich die Kohlenstoffkonzentration im verbleibenden Austenit mit fallender Temperatur einem Gehalt von 0.8% an. Austenit dieser Zusammensetzung zerfällt bei Abkühlung unterhalb von A1 in ein feinstreifiges lamellares Ferrit-Zementit-Gefüge, den *Perlit*. Dies kann man als eine Folge der geringen Kohlenstoff-Aufnahmefähigkeit des Ferrits ansehen, dieser wird sozusagen aus dem sich umwandelnden Gitter herausgezwungen und lagert sich in Streifen ab.

Alle genannten Umwandlungen sind wesentlich durch die Diffusion des Kohlenstoffs bestimmt und damit langsamer als rein chemische oder Umordnungs-Umwandlungen. Perlit wächst bevorzugt quer zur Richtung der Lamellen, der Kohlenstoff diffundiert nur eine kurze Strecke vor der Ferritschicht weg in die Zementitschicht. Die Schichten sind im Verhältnis zur Korngröße klein genug, dass wir im Rahmen dieser Arbeit Perlit als homogenes Material ansehen können. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird aber von Einflussgrößen bestimmt, die über die Diffusion wirken.

1.2 Stand der Modellierung durch Phasenfelder

Es gibt zahlreiche Phasenfeldmodelle und Mehrphasenfeldmodelle mit unterschiedlichen Einflussgrößen. Im einfachsten Falle werden Allen-Cahn-Gleichungen um treibende Kräfte ergänzt, welche die gewünschte Abhängigkeit darstellen. Meist sind die Modelle durch ein Funktional P , dies wird als eine Energie bzw. als ein thermodynamisches Potential aufgefasst, beschrieben. Die Dichte des Potentials umfasst zwei Terme der ungefähren Gestalt $a(\nabla\Psi) + w(\Psi)$, der erste koerzitiv in $\nabla\Psi$, der zweite mit Minima in den reinen Phasen. Aus diesem Potential werden partielle Differentialgleichungen durch Relaxation gewonnen.

Als frühe, allgemeingehaltene Schrift über Multiphasenfeldmodelle, welche auch vorwiegend die Oberflächenenergien behandelt, sei [SPN⁺96] genannt. In variiertem Besetzung entwickelten die Autoren ein darauf aufbauendes Modell mit gleicher Oberflächenenergie, in dem chemische Diffusion und treibende Kräfte durch die Konzentrationen der Legierungselemente behandelt werden und welches die austenitisch-ferritische Umwandlung im Stahl abbilden sollte

[TNDS98]. Numerische Ergebnisse dieses Modells im Vergleich mit experimentellen wurden in [PSSB01] veröffentlicht. Die Keimbildung ist nicht Teil des Phasenfeldmodells, und es wurden keine wirklich unterschiedlichen Grenzflächenmobilitäten implementiert. Die Entwicklungsgleichungen werden mit $\dot{\varphi} = -\mathbb{M}(\nabla_{\varphi}P)$ erzeugt, die Bezeichnung „kinetic Onsager relation“ fällt erst in den späteren Veröffentlichungen [SA06].

Auch die Autoren von [GNS07] beschreiben ein Phasenfeldmodell mit elastischer Energie. Die Gleichungen erhalten sie als Gradientenfluss des als freie Energie bezeichneten Potentials.

Allen diesen Arbeiten ist gemein, dass sie das verwendete Potential als freie Energie bezeichnen. Eine Aufteilung in Terme der inneren Energie und der Entropie findet nicht statt, auch keine Überprüfung der Gültigkeit thermodynamischer Relationen zwischen diesen. Die Entwicklungsgleichungen werden als „kinetic Onsager relation“ oder als Vielfaches des Gradientenflusses bestimmt. Begründet wird dies mit dem Hinweis, die Entwicklungsgleichungen sollten die freie Energie minimieren.

Penrose und Fife unternahmen in [PF90] den Versuch, Entropie und Energie ihres Modells zu benennen und die Wahrung gewisser thermodynamischer Relationen zu gewährleisten. Seitdem ist der Begriff thermodynamisch konsistenter Phasenfeldmodelle in aller Munde. Die Versuche führten bis heute nicht zu von Grund auf gerechtfertigten Modellen. Penrose und Fife selber argumentieren sehr formal und lassen die Ginzburg-Landau-Terme im Wesentlichen aus ihren Betrachtungen heraus. Die Relaxation der dort definierten Entropie gewährleistet natürlich die Maximierung derselben durch die Gleichungen für Phasenvariable und Wärme, wie Emmerich [Emm03, Kap.4.2] bemerkt. Nicht alle Terme der Entropie und inneren Energie sind plausibel definiert und nicht für alle Terme sind die wichtigen thermodynamische Relationen gewahrt. In [BS96, Kap. 4.1] wird ausgeführt, welches thermodynamische Potential für welche Situation zu wählen ist, das Potential des Modells wird aber als freie Energie bezeichnet und nicht auf seine Zusammensetzung untersucht. Die Autoren von [AMW00] dehnen die Gültigkeit der Relation $\partial_E S = 1/T$ über ihren Bereich aus und verletzen damit andere Relationen. Abschnitt 7.5 beschreibt diesen und einige weitere Versuche. Stinner definiert in seiner Dissertation [Sti06] die Entropie wie Penrose und Fife als die Ginzburg-Landau-Terme umfassend, zieht sich dann aber auf die freie Energie zurück, indem er die Funktionalableitung der Entropie durch die der freien Energie ausdrückt. Auch hier wird nicht spezifiziert, welche Relationen zwischen den Potentialen gelten müssen.

[WSW⁺93] beschreiben plausibel die innere Energie und ihre Erhaltungsgleichung, rechtfertigen aber ihre Wahl der Entropie nicht.

1.3 Ziele, Aufbau, Methodik und Resultate der Arbeit

Wie eingangs dargestellt, wurde diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 570 der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit dem Ziel begonnen, die Kenntnisse makroskopischer Materialgesetze in umwandelndem Material durch Betrachtung der Prozesse auf der Längenskala einiger Kristallkörner zu vertiefen. Im Sonderforschungsbereich 747 wurde sie zur Erforschung der Materialeigenschaften einer thermisch erzeugten Stoffanhäufung zu Ende geführt. Aus diesem starken Praxisbezug erwächst die Notwendigkeit der vollen Einbettung des Modells in die Physik.

Die fehlenden Darstellungen und die Verwirrung – dieses Wort ist kaum zu vermeiden – im Bereich der Thermodynamik waren Anlass dafür, in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen aufzuarbeiten, und insbesondere die in dieser Arbeit wichtigen Potentiale und Relationen und

ihren Gültigkeitsbereich darzustellen. Wert wurde auf konkrete Ausdrücke für einige Potentiale gelegt, wo sonst oft nur Zusammenhänge mit anderen Potentialen dargestellt werden.

Um aus dem betrachteten Potential Gleichungen für die Variablen des Systems zu gewinnen, argumentieren einige Autoren, zum Beispiel die von [GNS98] und [GNS05], mit der Minimierung des Potentials unter der Zwangsbedingung der Massenerhaltung, konkret der freien Energie, durch die Entwicklung des Systems. Andere Autoren, zum Beispiel [SA06], beziehen sich auf die „kinetic Onsager relation“ $\dot{\varphi} = -\mathbb{M}(\nabla_{\varphi}P)$. Zur Begründung werden zwei Veröffentlichungen Onsagers, [Ons31a] und [Ons31b], zitiert, die aber lediglich die Symmetrie der Relationen zum Inhalt haben.

In Kapitel 3 ist darum der Versuch dargestellt, diese Beziehungen und nicht nur ihre Symmetrie zu begründen und die Annahmen, die zu ihrer Gültigkeit gemacht werden müssen, zu finden. Die thermodynamische Rechtfertigung für Produktionen von Systemgrößen ist Ergebnis der statistischen Physik, und es gelang die Verallgemeinerung der Rechtfertigung für Flüsse von Größen in isotropem Material, was nur in [Emm03] in unvollständiger Argumentation zu finden ist. Dabei kamen weitere Sachverhalte zutage, die in der Literatur nicht dargestellt werden, insbesondere über die mangelnde Rechtfertigung der kinetischen Beziehungen bei fehlender Isotropie.

In Kapitel 4 werden physikalische Gegebenheiten an der Grenzfläche untersucht. Diese Gegebenheiten legen das Verhalten der Grenzfläche fest und bilden damit die natürliche Alternative zur Beschreibung durch das Phasenfeldmodell. Auch durch ein Phasenfeldmodell modellierte Grenzflächen müssen dieses Verhalten abbilden. Vor- und Nachteile der Darstellung als scharfe Grenzfläche gegenüber der Phasenfeldmethode werden erläutert.

Ferner wird die Umwandlung auf makroskopischer Ebene betrachtet, denn letztendlich geht es auch in dieser Arbeit um die mesoskopische Beschreibung dieser.

Da die vorliegende Arbeit Simulationen auf der mesoskopischen Skala liefern soll, wird in Kapitel 5 eine Diskretisierung allgemeiner Systeme von Diffusions-Reaktions-Gleichungen der Gestalt, wie sie aus den Methoden des Kapitels 3 hervorgehen, durchgeführt. Die Implementierung mit dem FEM-Softwarepaket *Alberta* wird beschrieben und auf einige Aspekte dieser, zum Beispiel Randbedingungen, Algorithmus und Fehlerschätzer, eingegangen.

Das Multiphasenfeldmodell wird in Kapitel 6 eingeführt, vorerst ohne Betrachtung physikalischer Einbindung. Ein Modell, das ohne weitere Mechanismen Lösungen auf dem Gibbs'schen Simplex produziert, wird vorgestellt, einige analytische Lösungen gefunden und die numerischen Methoden aus Kapitel 5 als Test auf diese angewendet.

Ziel der Modellierung in dieser Arbeit ist es, aufbauend auf dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Stand der Wissenschaft ein thermodynamisches System mit Ginzburg-Landau-Beiträgen zu entwickeln, aus dem sich durch Onsager-Beziehungen Gleichungen vom Phasenfeld-Typ gewinnen lassen. Das System soll ein volles thermodynamisches System sein: Jeder Beitrag zu Entropie und Energie soll dem in der Physik üblicherweise dafür angenommenen Ausdruck entsprechen. Die Ginzburg-Landau-Terme sollen eine eindeutige Zuordnung zu Energie oder Entropie erfahren. Die Sätze der Thermodynamik sollen im System erfüllt sein.

Dies sind stärkere Anforderungen als das bisher oft übliche Nachrechnen der Positivität einer Entropieproduktion, welche oft durchgeführt wird, obwohl man das Modell schon als thermodynamisch konsistent konstruiert bezeichnet.

Insbesondere sollen die mechanischen Größen Spannung und Verschiebung und ihre Energie Teil des Modells sein.

Die partiellen Differentialgleichungen des Modells sollen eine Phasenumwandlung von fest zu

fest, insbesondere eine austenitisch-perlitische Umwandlung in einem aus mehreren Kristallkörnern bestehenden Gebiet, sinnvoll beschreiben.

Dieses eigentliche Anliegen der Arbeit wird in Kapitel 7 betrieben und auch erreicht. Man stößt unter den Voraussetzungen des Modells, welche sämtlich der Standard-Thermodynamik geschuldet sind, auf einen Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur, latenter Wärme und Wärmekapazität eines Systems zweier Phasen, was in Abschnitt 7.3.3 dargestellt ist. Der Zusammenhang muss in entsprechend angepasster Form für alle Modelle gelten, in denen diese Größen vorkommen und die durch Entropie und innere Energie beschrieben sind (Bemerkung 7.5). Er ist trotz der Bedeutung dieser drei Größen in keiner der in dieser Arbeit zitierten Schriften dargestellt, siehe Bemerkung 7.6, trotz der Vielzahl der konsultierten, teils renommierten Werke zu Thermodynamik wie [Mül01], [KK89] und Phasenumwandlungen.

Die Ginzburg-Landau-Terme zählen zur inneren Energie. Es finden sich keine Gründe, ihnen eine Entropie beizumessen. Diese Sichtweise ist neu. Mit den im Kapitel 3 im Wesentlichen bestätigten Onsager-Beziehungen werden aus den Potentialen Gleichungen sowohl für das die freie Energie minimierende als auch für das die Entropie maximierende System gewonnen. Letztere haben, da die Entropie hier keine Ginzburg-Landau-Terme enthält, eine völlig neue Gestalt, sind insbesondere keine Allen-Cahn-Gleichungen. Für beide Betrachtungsweisen gilt, dass es mit den in Kapitel 7 vorgestellten Entropien und Energien mittels der Prinzipien aus Kapitel 3 und 2 gelungen ist, Phasefeldgleichungen vollständig auf einfachste Prinzipien zurückzuführen, nämlich auf die Entropievermehrung, welche ihrerseits nur ein Ergebnis der Kombinatorik ist, und die Erhaltung einiger Größen.

Nachdem in Kapitel 8 auf weitere Aspekte der Modellierung und auf die Eigenschaften des diskreten Systems eingegangen wird, werden in Kapitel 9 Ergebnisse der Simulationen und Implikationen dieser präsentiert. Die Ergebnisse erlauben es, qualitativ makroskopische Phänomene zu erklären, gestatten aber nicht die Verifizierung quantitativer Gesetze. Im Ausblick, mit welchem die Arbeit schließt, kann recht deutlich angegeben werden, an welchen Stellen die Modellierung unzulänglich ist. Der wichtigste Punkt ist die Nichtberücksichtigung plastischen Materialverhaltens.

Der Anhang wurde mit dem Anspruch erstellt, zum Verständnis der Argumentationen der Arbeit benötigte Sachverhalte in sich geschlossen darzustellen und dem Leser eigene Recherche auf benachbarten Fachgebieten zu ersparen. Die dortige Darstellung des Cauchy'schen Gesetzes durch lokale Erhaltung mechanischer Energie konnte in dieser Form in keinem Buch gefunden werden.

Kapitel 2

Thermodynamische Grundlagen

Phasenumwandlungen werden von thermodynamischen Kräften angetrieben. Diese muss man kennen, unabhängig davon, auf welcher Skala und mit welchem Modell man einen Umwandlungsvorgang betrachtet.

Dieses Kapitel soll die Lesbarkeit für den Mathematiker erhalten und die Brücke zwischen der thermodynamischen Literatur und unseren Anwendungen herstellen. Es wird dargestellt,

1. welche thermodynamischen Größen und Potentiale es gibt,
2. wie Gleichgewichtszustände durch die Maximalität bzw. Minimalität geeigneter Potentiale gekennzeichnet sind.

2.1 Größen, Dichten, Flüsse

Sei im Folgenden

$$\Omega \subset \mathbb{R}^d$$

ein Gebiet.

2.1.1 Intensive und extensive Zustandsgrößen

Definition 2.1. Eine Zustandsgröße P heißt *intensiv*, wenn sie unabhängig von der Größe des Systems ist, d.h. wenn sie bei Teilung des Systems ihren Wert beibehält. Betrachtet man ein System als zwei Teilsysteme, $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$, so gilt $P(\Omega) = P(\Omega_1) = P(\Omega_2)$.

Sie heißt *extensiv*, wenn ihr Wert proportional zur Stoffmenge des Systems ist. Es gilt $P(\Omega) = P(\Omega_1) + P(\Omega_2)$.

Bemerkung 2.2. Extensive Zustandsgrößen φ mit $P(\Omega) = P(\Omega \setminus A)$ für alle $A \subset \Omega$ mit $|A| = 0$, d.h. das d -dimensionale Lebesgue-Maß von A ist null, sind aus Sicht der Maßtheorie σ -additive, σ -endliche, bezüglich des Lebesgue-Maßes absolutstetige Maße.

Definition 2.3. Jede extensive physikalische Größe P mit obiger Eigenschaft ($P(\Omega) = P(\Omega \setminus A)$ für alle $A \subset \Omega$ mit $|A| = 0$) besitzt dank der in der Bemerkung 2.2 festgestellten Eigenschaften nach dem Satz von Radon-Nikodym eine *Dichte* bezüglich des Lebesgue-Maßes

$$\bar{p} : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow \mathbb{R}.$$

Ist das Gebiet Ω Teil eines massebehafteten Körpers, so ist auf ihm eine bezüglich des Lebesgue-Maßes absolutstetige Massendichte ρ definiert. Wegen dieser Absolutstetigkeit ist die Masse $m = \int_{\Omega} \rho d\mathbf{x}$ ein Vergleichsmaß für das d -dimensionale Lebesguemaß und Dichten können bezüglich diesem ausgedrückt werden. Man spricht von *massenbezogenen* Dichten. Sie sind im Folgenden immer mit dem Kleinbuchstaben der Bezeichnung ihrer physikalischen Größe bezeichnet. Ist also die spezifische Massendichte eines Körpers ρ definiert, kann man

$$P = \int_{\Omega} p dm = \int_{\Omega} p\rho d\mathbf{x} \quad (2.1)$$

schreiben und $p\rho =: \bar{p}$ als Volumendichte zu p definieren. Dichten einer Größe bezeichnet man auch als spezifische Zustandsgrößen.

2.1.2 Differentialoperatoren auf vektoriellen Größen und Systemen

Oft besteht das betrachtete System aus mehreren Größen oder mehrere Größen werden als Vektor zusammengefasst als eine betrachtet. Die Schreibweise $(\mathbf{x})_i$ bezeichnet dann die i -te Komponente des Vektors \mathbf{x} , der ganze Vektor kann als $\mathbf{x} = ((\mathbf{x})_i)_{i=1,\dots,N}$, kurz $\mathbf{x} = ((\mathbf{x})_i)$ geschrieben werden, wenn man seine Komponenten spezifizieren will. Sei ein Vektorfeld von Größen

$$\mathbf{u} : (\mathbb{R}^d \supset \Omega) \longrightarrow \mathbb{R}^N$$

ausreichend oft differenzierbar beziehungsweise schwach differenzierbar. Die Differentialoperatoren sind zeilenweise zu verstehen: $\nabla \mathbf{u}$ ist die Abbildung $\nabla \mathbf{u} : (\mathbb{R}^d \supset \Omega) \longrightarrow [\mathbb{R}^N]^d$ und enthält in jeder j -ten Zeile den Gradienten von u_j : $(\nabla \mathbf{u})_j = \nabla(\mathbf{u})_j$. Der Gradient als Abbildung zwischen Funktionenräumen ist

$$\nabla : [C^1(\Omega)]^N \longrightarrow \left\{ [C^0(\Omega)]^d \right\}^N,$$

analog bildet der schwache Gradient komponentenweise von $[W^{1,2}(\Omega)]^N$ nach $\left\{ [L_2(\Omega)]^d \right\}^N$ ab.

Ist $\mathbf{u} : (\mathbb{R}^d \supset \Omega) \times [t_0, t_1] \longrightarrow \mathbb{R}^N$, gibt $\dot{\mathbf{u}}$ den Vektor der Zeitableitungen, komponentenweise $(\dot{\mathbf{u}})_i = (\mathbf{u})_i$ an. Der Ausdruck $\nabla \cdot \nabla \mathbf{u}$ ist durch die Komponenten $(\nabla \cdot \nabla \mathbf{u})_j = \text{div} \nabla(\mathbf{u})_j$ gegeben.

2.1.3 Fluss

Die Bewegung einer Größe mit Dichte p soll charakterisiert werden.

Definition 2.4 (Flussdichtevektor). Tritt durch ein Teilstück Γ eines $d - 1$ -dimensionalen Flächenstücks $A \subset \Omega$ im Zeitintervall $[t_0, t_1]$ die Menge ΔP der extensiven Größe P hindurch, wird der durchschnittliche *Flussdichtevektor* auf Γ durch

$$\int_{t_0}^{t_1} \int_{\Gamma} \mathbf{J}_p \cdot \mathbf{n} da dt = \Delta P \quad (2.2)$$

definiert. Da diese Definition für alle Intervalle $[t_0, t_1]$ und $\Gamma \subset A$ sinnvoll ist, ist dadurch der Flussdichtevektor $\mathbf{J}_p(\mathbf{x}, t)$ zu fast allen t fast überall auf beliebigen $A \subset \Omega$, mithin fast überall auf Ω , definiert.

Wenn klar ist, dass die Bewegung der Größe durch eine Bewegung von Quantenobjekten realisiert wird, kann alternativ der Flussdichtevektor mithilfe der durchschnittlichen Geschwindigkeit \mathbf{v} der Quanten als das Vektorfeld

$$\mathbf{J}_p(\mathbf{x}, t) = p\mathbf{v} \quad (2.3)$$

definiert werden.

Bemerkung 2.5. Oft wird der Begriff Fluss synonym mit dem Begriff Flussdichtevektor verwendet. Konsistent mit der Definition der Dichte einer Größe ist der Fluss zu einer Flussdichte allerdings die durch ihr Integral über eine Untermannigfaltigkeit A und ein Zeitintervall gegebene Menge $\Delta P = \int_{t_0}^{t_1} \int_A \mathbf{J}_p \mathbf{n} da dt$.

Man findet gelegentlich den Begriff des Flusses der Temperatur, meist im Zusammenhang mit heuristischen Darstellungen der Wärmeleitungsgleichung. Diese Begriffsverwendung ist unsauber. Es fließt die thermische innere Energie.

Beispiele: Der Massenflussdichtevektor eines bewegten Kontinuums ist

$$\mathbf{J}_m(x, t) = \rho\mathbf{v}, \quad (2.4)$$

der Flussdichtevektor einer in einem Lösungsmittel B gelösten chemischen Substanz A

$$\mathbf{J}_A(x, t) = c_A\mathbf{v}, \quad (2.5)$$

wobei c_A die Konzentration von A ist.

2.1.4 Teilchenzahlen, Massen und ihre Dichten im Gemisch

Ein Gemisch in einem (Teil-)Gebiet Ω bestehe aus m unterschiedlichen Reinstoffen. Es ist durch die Anzahl der Moleküle seiner Komponenten

$$N = \sum_{i=1}^m N_i \quad (2.6)$$

in Ω bestimmt. Die N_i heißen die Stoffmengen. Die den N_i entsprechende intensive Größe ist der Stoffmengenanteil

$$X_i = \frac{N_i}{N}. \quad (2.7)$$

Diese Größen sind für chemische Betrachtungen nützlich. Um im Körper der reellen Zahlen arbeiten zu können, sind Teilchenzahlen aus \mathbb{R} zulässig, falls nichts Anderes festgelegt wird. Die hohe Zahl von Elementarteilchen in den hier betrachteten Volumina lässt diese Annahme gerechtfertigt erscheinen.

Für physikalische Untersuchungen ist die Betrachtung der Massen der Stoffe günstiger, diese sind mit der Stoffmenge durch die molare Masse verbunden: $m_i = m_{mol,i}N_i/N_a$, mit der Avogadro-Konstante N_a .

Sei $V = |\Omega|$ das durch das d -dimensionalen Lebesgue-Maß von Ω gegebene Volumen. Die

Massendichte ρ eines Gemisches kann durch die Massendichtefraktionen $\rho_i = \frac{m_i}{V}$ seiner Komponenten

$$\rho = \sum_{i=1}^m \rho_i \quad (2.8)$$

dargestellt werden. Mit

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (2.9)$$

bezeichnet man die Dichtekonzentration einer Komponente, welche meist einfach Konzentration genannt wird. Die Teilchendichte

$$n_i := \frac{N_i}{V} \quad (2.10)$$

gibt die Anzahl an Teilchen pro Volumen V an. Für die Volumenanteile verwenden wir die Bezeichnung V_i , für die Volumenfraktionen die Kleinbuchstaben: $\sum v_i = 1$. Es ist $\rho_i = n_i m_{mol,i}$, eine weitere wichtige Charakterisierung der Dichtefraktion. Im Kontext dieser Arbeit sind im Allgemeinen alle diese Dichten Funktionen des Ortes und der Zeit, zum Beispiel $\rho_i(\mathbf{x}, t)$ oder $c_i(\mathbf{x}, t)$.

Mischungsregeln

Für physikalische Dichtegrößen ν von Mischungen setzt man oft lineare Mischungsregeln aus den Kenngrößen der Bestandteile ν_i der Form

$$\nu = \sum_{i=1}^m X_i \nu_i, \quad \nu = \sum_{i=1}^m \rho_i \nu_i \quad \text{bzw.} \quad \nu = \sum_{i=1}^m n_i \nu_i \quad (2.11)$$

an, je nachdem, ob ν eine stoffmengenbezogene, massendichtebezogene oder teilchendichtebezogene Größe ist. Beispielsweise ist (2.8)

$$\rho = \sum_{i=1}^m \rho_i = \sum_{i=1}^m v_i \bar{\rho}_i \quad (2.12)$$

mit den Massendichten der Reinstoffe $\bar{\rho}_i$. Lineare Mischungsregeln sind nicht immer sinnvoll und hinreichend genau. Insbesondere bei inhomogenen Stoffgemischen und bei Größen, die in einem Zusammenhang zwischen anderen Feldern als Koeffizienten beteiligt sind, ist oft nicht klar, wie die Größe im Gemisch aus denen der Bestandteile erklärt werden kann. Eine Beispiel dafür ist im Anhang B.4.2 beschrieben.

2.2 Gleichgewichts-Thermodynamik

Die Literatur zur Thermodynamik kann den Mathematiker aus mehreren Gründen nicht zufriedenstellen: Oft wird ein Inkremente verwendender Kalkül benutzt, der nicht nur gewöhnungsbedürftig, sondern oft genug in Bedeutung und Geltungsbereich unklar ist: Man versteht unter der Bezeichnung dP für eine Änderung der Größe P

$$dP = \int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} p \, d\mathbf{x} \, dt \quad (2.13)$$

und diskutiert die Änderung dX anderer Größen X abhängig von dieser in der Form $dX \sim \frac{\partial X}{\partial P} dP$, meist entlang der für das System zulässigen Zustände. Eine Schwierigkeit dabei ist, dass hier üblicherweise der Begriff der partiellen Ableitung verwendet wird, ohne dass die Abbildung $P(X)$ genau spezifiziert wird. Statt dessen werden Einschränkungen an den Systemzustand genannt. Eine so bezeichnete partielle Ableitung ist tatsächlich partielle Ableitung nur, wenn P als Abbildung auf den zulässigen Zuständen definiert ist. Bei anderen Einschränkungen an das System folgen andere Darstellungen für diese Ableitungen. Es handelt sich dann ja auch um andere Abbildungen. Die Ungenauigkeiten können zu Fehlinterpretationen führen, um so mehr, als dass die Einschränkungen, denen das System unterliegt, in gängigen Büchern unzureichend festgehalten werden. Ein Beispiel dazu findet sich im Anhang C.6.5.

Es liegt in der Natur der Sache, dass Physiker, insbesondere Experimentalphysiker, das Verhalten von Systemen nur entlang in der Natur vorkommender Zustände betrachten. Deshalb werden thermodynamische Größen normalerweise nie als Abbildungen definiert und damit auch nicht ihr Urbildraum bzw. Zustandsraum. Wenn Ableitungen dieser Größen betrachtet werden und mit ihnen gerechnet wird, ist deshalb in der Regel nicht klar, unter welchen Umständen die gewonnenen Beziehungen gelten. Es wäre vom mathematischen Standpunkt einfacher, den Definitionsbereich der Potentiale auf einen Zustandsraum, welcher als kartesisches Produkt aller Zustandsvariablen definiert ist, konsistent zu erweitern. Man kann dann partielle Ableitungen der Potentiale in allen Dimensionen dieses Zustandsraumes gewinnen, auch wenn diese durch Bedingungen des Systems physikalisch unmöglich sind, und diese auf den durch die zulässigen Zustände gegebenen und die freien Zustandsvariablen parametrisierten Untermannigfaltigkeiten betrachten. Die jeweils betrachteten Einschränkungen sind klar zu benennen.

Da der thermodynamische Kontext der in dieser Arbeit untersuchten Aufgaben aufgrund der starken naturwissenschaftlich-technischen Motivation sehr wichtig ist, sollen Elemente der Thermodynamik unter Vermeidung genannter Unzulänglichkeiten dargestellt werden. Insbesondere die Bücher [KK89] und [Mül01] lieferten die nötigen Ansätze. Eine mathematisch konsistente klassische Betrachtung der Gleichgewichts-Thermodynamik findet man in [GEK08].

2.2.1 Thermodynamische Größen und Potentiale

Bezeichne Ω einen materiellen Körper, der unter der Wirkung von Kräften die *Bewegung* nach Definition B.3 $\Phi : \Omega_0 \times [0, t_{end}] \mapsto \mathbb{R}^d \times [0, t_{end}]$ vollführt. Es werden nun einige Bezeichnungen eingeführt, die im Anhang B.2 näher erläutert sind. Die Zeitableitung der Bewegung bezeichnet man als *Geschwindigkeit*

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}. \quad (2.14)$$

Senkrecht zu einer beliebigen Schnittfläche mit Flächennormaler \mathbf{n} durch den Körper wirkt der *Spannungsvektor* \mathbf{t} . Er ergibt sich zu $\mathbf{t} = \mathbb{T}\mathbf{n}$ mit dem *Cauchyschen Spannungstensor* \mathbb{T} (siehe [Ber05] Satz 3.4).

Die Innere Energie E umfasst die gesamte kinetische und Bindungsenergie der Atome des Systems. Dazu gehören die chemische Bindungsenergie, Gitterenergie von Kristallgittern und auch die elastische Energie eines Körpers. Die innere Energie ist wie alle thermodynamischen

Potentiale eine extensive Zustandsgröße mit der Dichte $e : \Omega \subset \mathbb{R}^d \longrightarrow \mathbb{R}^+$ und

$$E = \int_{\Omega} e \, dm. \quad (2.15)$$

Definition 2.6. Die *kinetische Energie* eines bewegten Körpers ist

$$K := \frac{1}{2} \int_{\Omega} \mathbf{v}^2 \, dm.$$

Die *externe mechanische Leistung* ist

$$L_e := \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \, da + \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \, dm$$

mit den Massenkräften \mathbf{b} und der Beschleunigung \mathbf{a} , die *Spannungsantwortleistung* mit dem Geschwindigkeitsgradienten \mathbb{L} , siehe Anhang B.2, ist

$$L := \int_{\Omega} \frac{1}{\rho} \mathbb{T} \cdot \mathbb{L} \, dm.$$

Die **globale Wärmeleistung** Q eines Körpers besteht aus der Produktion innerer Quellen f_Q und dem Fluss über seine Oberfläche:

$$Q = \int_{\partial\Omega} \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{n} \, da + \int_{\Omega} f_Q \, dm. \quad (2.16)$$

Hauptsatz der Thermodynamik 1. Die Wärmeversorgung und die Leistung der externen Kräfte ändern die innere und die kinetische Energie eines Systems:

$$Q + L_e = \dot{E} + \dot{K}. \quad (2.17)$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist im Kontext dieser Arbeit als Postulat anzusehen.

Die Enthalpie H eines Systems, insbesondere eines Körpers, besteht aus der inneren Energie und der mechanischen Energie, welche das System bei Dehnung infolge Phasenwechsel und Temperatureinfluss gegen den Außendruck P leisten muss.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial t} + p \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (2.18)$$

Der Buchstabe H steht für englisch *heat amount*. Die Betrachtung der Enthalpie ist bei Systemen sinnvoll, welche einem konstanten hydrostatischen Druck ausgesetzt sind. Durch entsprechende Wahl der Integrationskonstante ist

$$H = E + pV. \quad (2.19)$$

Die Druckenergie pV wird bei Betrachtung kondensierter Materie meist vernachlässigt, da die Volumenänderung zu gering ist, um bei auf der Erdoberfläche üblichen Drücken wesentliche Beiträge zu leisten. Die Enthalpie ist dann die innere Energie. Der Beitrag pV ist nicht mit der elastischen Energie eines Körpers zu verwechseln, welche Teil der inneren Energie ist.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Energie oder Enthalpie eines abgeschlossenen Systems konstant.

Die Entropie S der inneren Energie eines Systems ist nach der Definition C.9 durch

$$S := k_B \ln g(N, E) \quad (2.20)$$

gegeben. Das statistische Gewicht g steht für die Anzahl der Möglichkeiten, die das System von N Quantenobjekten hat, den Zustand mit innerer Energie E einzunehmen, und ist so ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes mit E . Die Entropie wird im Anhang C.6 ausführlich eingeführt. Dort wird auch die

Temperatur T definiert, dies geschieht durch den differentiellen Zusammenhang

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (2.21)$$

welcher unter Konstanz der anderen Systemgrößen gilt, siehe dazu Bemerkung C.12.

Im Anhang C.6 wird wahrscheinlichkeitstheoretisch gezeigt, dass jedes System sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit seine Entropie mit der Zeit vergrößert. Wieder als Postulat wird deshalb hier festgelegt:

Hauptsatz der Thermodynamik 2. Die Entropie eines geschlossenen Systems kann nicht abnehmen.

Bemerkung 2.7. Nach Bemerkung C.11 sind Gleichgewichtszustände eines isolierten Systems $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ lokale Maxima der Entropie. Das Finden solcher ist also durch die Aufgabe

$$\begin{aligned} e : \Omega \subset \mathbb{R}^d &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ \text{Finde } \rho e &\text{ mit } \int_{\Omega} \rho e(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = E \\ &\text{und } S = \max_e \int_{\Omega} \rho s(e(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.22)$$

mit geeigneter Entropiedichte $s(e(\mathbf{x}))$ beschrieben.

Wie in Bemerkung C.13 dargestellt ist, induzieren neben der inneren Energie auch andere Größen eine Entropie. Für diese Entropien läßt sich obige Aufgabe analog formulieren.

Die Helmholtz'sche freie Energie

Zur Beschreibung mit der Umwelt im Austausch stehender Systeme betrachten wir ein Gesamtsystem aus einem System Ω_1 , welches mit einem sehr großen Reservoir Ω_W , z.B. der Welt oder einem Wärmebad, Wärme austauschen kann. Die innere Energie des Systems heiße ε_1 und die gesamte E . Damit ist die innere Energie des Reservoirs $E_W = E - \varepsilon_1$. Die Gesamtentropie besteht als ebenfalls extensive Größe aus der Summe der Entropien von Reservoir und System:

$$S(E) = S_W(E - \varepsilon_1) + S_1(\varepsilon_1).$$

Da System und Reservoir nur Wärme austauschen, erfolgt jede Änderung von ε_1 auf Kosten beziehungsweise zu Gunsten der Wärme des Reservoirs, unabhängig davon, in welcher Form (elastische Energie, Bindungsenergie...) ε_1 selbst vorliegt. Aus Sicht von Ω_W ist ε_1 also wegen

der Voraussetzung immer eine Wärmeenergie, die Entropie induziert. Damit ist die Reihenentwicklung der Entropie des Reservoirs als Reihe in ε_1 um den Punkt E gerechtfertigt. Die Entwicklung lautet

$$S_W(E - \varepsilon_1) = S_W(E) - \varepsilon_1 \frac{\partial S_W}{\partial E}(E) + \dots, \quad (2.23)$$

und es ist bei hinreichend großem Reservoir o.B.d.A. gerechtfertigt, nur die ersten beiden Glieder der Reihe zu betrachten.

Die Aufgabe aus Bemerkung 2.7 lautet damit in unserem Zusammenhang: Finde ε_1 , so dass

$$S = S_W(E) + S_1(\varepsilon_1) - \varepsilon_1 \frac{\partial S_W}{\partial E}(E) \quad (2.24)$$

maximal ist. Dies ist äquivalent zur Maximalität von

$$S - S_W(E) = S_1(\varepsilon_1) - \varepsilon_1 \frac{\partial S_W}{\partial E}(E). \quad (2.25)$$

Die Definition der Temperatur C.10 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ wird eingesetzt, die zwei Teilsysteme tauschen nur Wärme aus. Da $\frac{\partial S_W}{\partial E}(E) = \frac{1}{T_W(E)}$ konstant ist, ist obige Aussage äquivalent zur Minimalität von

$$T(S_W(E) - S) = \varepsilon_1 - TS_1(\varepsilon_1). \quad (2.26)$$

Die rechte Seite enthält nur Größen des betrachteten Teilsystems, auch die Temperatur $T_W(E)$ ist, da Kopplung an das Reservoir vorausgesetzt ist, als Teil der Randbedingung Teil dieses Systems. Dies motiviert die

Definition 2.8. Die *Helmholz'sche freie Energie* oder *Helmholz'sche freie Enthalpie* eines Systems und ihre Dichte ist definiert als

$$F = E - TS, \quad \int_{\Omega} f \, dm = \int_{\Omega} e - Ts \, dm. \quad (2.27)$$

Damit ist die Aufgabe aus Bemerkung 2.7 für ein System, das im Wärmeaustausch mit einem sehr viel größeren System steht, äquivalent zur Aufgabe

$$\begin{aligned} e : \Omega \subset \mathbb{R}^d &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ \text{Finde } \rho e &\text{ so dass } F = \min_e \int_{\Omega} \rho f(e, s(e)) \, dx. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Oft wird die freie Energiedichte nicht in Abhängigkeit von e und s formuliert, sondern direkt von Systemparametern $\mathbf{a} : \Omega \subset \mathbb{R}^d \longrightarrow \mathbb{R}^N$. Ferner kann ein Problem auch entropieinduzierende Größen neben der thermischen Energie enthalten. Deren Entropien werden zur Systementropie hinzugenommen, wenn das System bezüglich dieser Größen isoliert ist. Die Aufgabe lautet dann allgemeiner:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{a}) : \Omega \subset \mathbb{R}^d &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ \text{Finde } \mathbf{a} &\text{ so dass } F = \min_{\mathbf{a}} \int_{\Omega} \rho f \, dx. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dies sei zusammengefasst zur

Bemerkung 2.9. Minimierung der freien Energie eines im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehenden Systems bedeutet entsprechend ihrer Konstruktion die Maximierung der Entropie von System und Reservoir. Daraus folgt, dass die freie Energie eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht minimal ist. Am deutlichsten abzulesen ist dies an Gleichung (2.26).

Offensichtlich ist die freie Energie auch in einem adiabaten System ($E = \text{const}$) minimal. Ferner ist bemerkenswert, dass in allen zur Rate gezogenen Büchern, z.B. [Mül01], [Sch84], diversen Skripten zur Thermodynamik deutscher Fakultäten und sogar [KK89] auf eine vollständige Darstellung der Überlegungen, die zur Definition der freien Energie führen, verzichtet wird.

Bemerkung 2.10. Die Ableitung der freien Energie nach der Temperatur wird mit $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T}$ wegen (2.21) und nach Bem. C.12 zu

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} = -S. \quad (2.30)$$

Die partielle Ableitung beruht auf der impliziten Annahme der Konstanz der restlichen Systemgrößen. Enthält die innere Energie zusätzlich zur thermischen Energie temperaturabhängige Terme, die keine Entropie induzieren, wird der Zusammenhang im Allgemeinen falsch, denn es wird

$$\frac{\partial E^{\text{Ges.}}}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E^{\text{Ges.}}}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial E^{\text{th.}}} \frac{\partial E^{\text{th.}}}{\partial T} = \frac{\partial E^{\text{Ges.}}}{\partial T} - S - \frac{\partial E^{\text{th.}}}{\partial T}. \quad (2.31)$$

Solche Energiebeiträge gibt es, wie im Kapitel 7 deutlich wird. Es gilt aber immer $\frac{\partial F^{\text{th.}}}{\partial T} = -S^{\text{th.}}$.

Das chemische Potential

Die Definition des chemischen Potentials wird durch die Betrachtung zweier thermisch mit einem Reservoir verbundenen Teilsysteme Ω_1 und Ω_2 , welche Teilchen durch Diffusion austauschen können, motiviert. Die beiden Teilsysteme enthalten $N = N_1 + N_2$ Teilchen einer gelösten chemischen Substanz, wobei N_i die Anzahl der in Ω_i gelösten Teilchen darstelle. Durch Austausch von Teilchen erfährt die freie Energie die Änderung

$$d_t F = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right) \cdot d_t \left(N_1 \right) = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_1} \right) d_t N_1. \quad (2.32)$$

Im Gleichgewicht muss $dF/dN_1 = 0$ sein, da dann für $N = N_1 + N_2 = \text{const}$ die freie Energie minimal ist, also ist $\frac{\partial F_1}{\partial N_1} = \frac{\partial F_2}{\partial N_1}$. Dies führt zur

Definition 2.11. Als chemisches Potential bezeichnet man

$$\mu(T, V, N_i) := \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial(\rho f)}{\partial n_i} \quad (2.33)$$

mit der Teilchenzahl pro Volumen $n_i = N_i/V$. Für Massenfraktionen c_i definieren wir ¹

$$\tilde{\mu}_i(T, V, c_i) := \frac{\partial(\rho f)}{\partial c_i} = \frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} \mu_i(T, V, X_i). \quad (2.34)$$

¹Es ist $\frac{\partial(\rho f)}{\partial c_i} = \frac{\partial(\rho f)}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial c_i}$ und $n_i = \rho c_i / m_{\text{mol},i}$.

Das Gesamtsystem ist also genau dann im Gleichgewicht, wenn alle Stoffe bei den vorliegenden Konzentrationen in jedem Teilsystem gleiches Potential haben.

Chemisches Potential und Entropie

Es soll nun die Ableitung der Entropie nach den Stoffmengen berechnet werden. Variiert die i -te chemische Komponente, ist bei konstantem Volumen

$$d_t S = \begin{pmatrix} \partial_E \\ \partial_V \\ \partial_{N_i} \end{pmatrix} S \cdot d_t \begin{pmatrix} E \\ V \\ N_i \end{pmatrix} = \frac{\partial S}{\partial E} d_t E + \frac{\partial S}{\partial N_i} d_t N_i. \quad (2.35)$$

Daraus folgt

$$\frac{dS}{dN_i} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{dE}{dN_i} + \frac{\partial S}{\partial N_i},$$

d. h. die Entropieänderung ist durch die Entropieänderung durch die mit den Teilchen verbundene innere Energie und durch die Entropieänderung der Teilchen selbst (Mischungsentropie) verursacht. Für die teilchengebunden zugeführte Wärmeenergie gilt ² $\partial S/\partial E = 1/T$, und das System ist damit thermisch über seine Grenzen gekoppelt.

$$\Rightarrow T \frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{dE}{dN_i} + T \frac{dS}{dN_i}. \quad (2.36)$$

Mit $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial E}{\partial N_i} - T \frac{\partial S}{\partial N_i} = \frac{dE}{dN_i} - T \frac{dS}{dN_i}$ ist

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{1}{T} \mu_i. \quad (2.37)$$

Indem man die Dichten betrachtet und alle Ableitungen durch die Ableitungen nach der Konzentration c_i ersetzt, erhält man völlig analog

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial c_i} = -\frac{1}{T} \tilde{\mu}_i. \quad (2.38)$$

Für ein Mehrstoffsystem gilt damit für die Entropie die *thermodynamische Identität* genannte Erweiterung der Relation (C.51)

$$\begin{aligned} T d_t S &= d_t E + p d_t V + \mu d_t \mathbf{N} \\ \text{bzw.} \quad T d_t S &= d_t E - \int_{\partial\Omega} \mathbb{T} \mathbb{F} da + \mu d_t \mathbf{N}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

² Dies ist für Systeme, die Teilchenaustausch zulassen, hier genau wie in weiterer Literatur nicht streng gezeigt und lediglich plausibel. Die Gleichung besagt hier, dass der Austausch teilchengebundener innerer Energie durch Teilchenaustausch nur dann zu einer energieinduzierten Entropieänderung führt, wenn die zu mischenden Teilchen bei unterschiedlichen Temperaturen vorliegen.

Die Gibbs'sche freie Energie

Wie bei der Einführung der Helmholtz'schen freien Energie wird zur Beschreibung mit der Umwelt im Austausch stehender Systeme ein Gesamtsystem aus einem System Ω_1 , welches mit einem sehr großen Reservoir Ω_W thermisch gekoppelt ist, betrachtet. Allerdings leiste das System Ω_1 durch temperaturinduzierte Volumendehnungen Arbeit gegen den Außendruck, weshalb statt der inneren Energie die Enthalpie betrachtet wird. Es wird ganz analog mit $E_W = E - h$ und $h = \varepsilon_1 + pV$ für die Enthalpie von Ω_1

$$S(E) = S_W(E - (\varepsilon_1 + pV)) + S_1(\varepsilon_1)$$

argumentiert und die Entropie des Reservoirs als Reihe in ε_1 und V um den Punkt E entwickelt:

$$S_W(E - (\varepsilon_1 + pV)) = S_W(E) - \varepsilon_1 \frac{\partial S_W}{\partial E} - V \frac{\partial S_W}{\partial V} + \dots \quad (2.40)$$

Die Bedingungen an den Systemrand, die nur den Austausch von Wärme und (entropischer) elastischer Energie zulassen, gewährleisten wieder, dass die Reihenentwicklung der Entropie in ε_1 und V sinnvoll ist. Die Aufgabe aus Bemerkung 2.7 wird: Finde ε_1 und V , so dass

$$S - S_W(E) = S_1(\varepsilon_1) - \varepsilon_1 \frac{\partial S_W}{\partial E} - V \frac{\partial S_W}{\partial V} \quad (2.41)$$

maximal ist. Es wird wie in (2.26) Beziehung C.10 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ und zusätzlich $\frac{1}{T}p = \frac{\partial S}{\partial V}$ gemäß Abschnitt C.6.5 eingesetzt. Damit ist die Maximalität der Systementropie äquivalent zur Minimalität von

$$T(S_W(E) - S) = \varepsilon_1 - TS_1(\varepsilon_1) + pV. \quad (2.42)$$

Definition 2.12. Die *Gibbs'sche freie Energie* oder *Gibbs'sche freie Enthalpie* eines Systems ist definiert als

$$G = H - TS. \quad (2.43)$$

Es ist wie bei der freien Energie (siehe [PE92])

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad (2.44)$$

die Bedeutung der partiellen Ableitung ∂_T ist schließlich, dass alle anderen Systemgrößen, insbesondere der Druck und das Volumen, konstant sind.

Minimaleigenschaft der Gibbs'schen freien Energie Die Gibbs'sche freie Energie ist so konstruiert, dass sie für innere Energie, Entropie und Volumen eines thermisch und im Volumen an die Umgebung gekoppelten Systems konstanter Temperatur, fester Zusammensetzung und konstantem Druck im thermodynamischen Gleichgewicht minimal ist, vergleiche die Argumentation zur freien Energie.

Die Gibbs'sche freie Energie darf als die Größe bezeichnet werden, welche sowohl dem Bestreben eines Systems nach Einnahme der wahrscheinlichsten Konfiguration als auch dem nach Einnahme des Zustandes mit geringer Enthalpie Rechnung trägt.

Bemerkung 2.13. Die betrachtete Elastizität der Atmosphäre ist entropischer Natur, siehe Anhang Abschnitt C.6.5. Dennoch maximiert man hier scheinbar nur die Entropie der Wärme. Der Maximalität der elastischen Entropie ist bereits durch die Gleichheit der Drücke innen und außen nach Gleichung (C.46) Ausdruck verliehen.

Bemerkung 2.14. Bei als inkompressibel und als ohne nennenswerte andere Volumenveränderung betrachteten Systemen ist die Definition der Gibbs'schen freien Energie mit der Definition der freien Energie äquivalent. Die beiden Begriffe werden im Zusammenhang mit Phasenfeldmodellen oft synonym verwendet, wobei meist Arbeit gegen den Außendruck vernachlässigt wird. Die Phasenumwandlungen in Festkörpern unter Berücksichtigung von durch Volumenänderungen induzierten Spannungen macht prinzipiell eine Betrachtung der Gibbs'schen freien Energie möglich, falls dies zusätzliche Erkenntnisse bringt.

Hinzunahme weiterer Energien zur freien Energie

Oft sind weitere Energien, welche in Wärme umgewandelt werden können und durch Wärme induziert werden können, Gegenstand des Systems. Induzieren sie keine Entropie, können sie unter der Zusatzannahme, dass sie nur im System dissipiert werden, zur inneren Energie in den Definitionen 2.27 und 2.43 hinzugenommen werden. Die freie beziehungsweise Gibbs'sche freie Energie bleibt dann das zu maximierende Potential:

Als Beispiel für diese zusätzliche Energie betrachten wir die mechanische Energie E^{mech} , wie sie in Gleichung (B.17) im Anhang B.3 definiert ist. Diese hat im Allgemeinen die erforderlichen Eigenschaften, keine Entropie zu besitzen und in Wärme umwandelbar zu sein, genauso wie sie umgekehrt aus Wärme erzeugt werden kann.

Die Notationen seien dieselben wie oben bei der Einführung der Helmholtz'schen und Gibbs'schen freien Energie, allerdings unterscheiden wir jetzt Wärmeenergie und mechanische Energie mit Indizes, zum Beispiel E^H und E^{mech} . Auch die Situation sei durch ein Gesamtsystem aus einem System Ω_1 , welches mit einem sehr großen Reservoir Ω_W thermisch und auch in Bezug auf die besagte zusätzliche Energie gekoppelt ist, gegeben.

Die Wärmeenergie E^H ist wegen der Energieerhaltung $E_H = E - E^{mech}$ und die Entropie des Systems die dieser Wärme: $S = S(E - E^{mech})$. Diese wird als Summe der Entropien der Wärmen des Teilsystems S_1 und des Reservoirs S_W dargestellt:

$$S(E_H) = S_W(E - (\varepsilon_1^H + E^{mech})) + S_1(\varepsilon_1^H). \quad (2.45)$$

Die Entropie des Reservoirs wird diesmal als Reihe in ε_1^H und E^{mech} um den Punkt E entwickelt:

$$S_W(E - (\varepsilon_1^H + E^{mech})) = S_W(E) - \frac{\partial S_W}{\partial E} \varepsilon_1^H - \frac{\partial S_W}{\partial E} E^{mech} + \dots \quad (2.46)$$

Diese Reihe wird in Gleichung (2.45) eingesetzt, und die Aufgabe aus Bemerkung 2.7 wird: Finde ε_1^H und E^{mech} , so dass

$$S - S_W(E) = S_1(\varepsilon_1^H) - \frac{\partial S_W}{\partial E} \varepsilon_1^H - \frac{\partial S_W}{\partial E} E^{mech} \quad (2.47)$$

maximal ist. Wieder wird wie in (2.26) Beziehung C.10 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ eingesetzt, und die Maximalität der Systementropie über alle ε_1^H und Verschiebungen \mathbf{u} ist äquivalent zur Minimalität von

$$T(S_W(E) - S) = \varepsilon_1^H + E^{mech} - TS_1(\varepsilon_1^H) = \varepsilon_1^H + (E^{mech} - \varepsilon_1^{mech}) + \varepsilon_1^{mech} - TS_1(\varepsilon_1^H). \quad (2.48)$$

Hier stehen noch Größen auf Ω_W auf der rechten Seite. Da die gesamte mechanische Energie ein positiver Beitrag ist, ist aber bereits erkennbar, dass Zustände kleiner mechanischer

Energie günstig sind. Enthält nur das Teilsystem Ω_1 mechanische Energie oder sind Ω_1 und Ω_W mechanisch voneinander isoliert, ist die Maximierung der globalen Entropie äquivalent zur Minimierung von

$$T(S_W(E) - S) - E_W^{mech} = \varepsilon_1^H + \varepsilon_1^{mech} - TS_1(\varepsilon_1^H) \quad (2.49)$$

über alle ε_1^H und alle ε_1^{mech} , also Verschiebungen \mathbf{u} , auf Ω_1 , da dann der Ausdruck auf der rechten Seite unabhängig von der linken Seite minimiert werden kann.

Tauschen Welt und System mechanische Energie, ist dies nicht der Fall und deshalb gilt diese Äquivalenz nicht. Man trifft die Zusatzannahme, dass im Reservoir keine Dissipation mechanischer Energie stattfindet. Dann kann man gedanklich den Vorrat an mechanischer Energie vom Wärmereservoir trennen. Statt $E = E_W^H + \varepsilon_1^H + E_W^{mech} + \varepsilon_1^{mech}$ betrachtet man

$$E(t) = E_W^H(t) + \varepsilon_1^H(t) + \varepsilon_1^{mech}(t). \quad (2.50)$$

In dieser Betrachtung ist also E_W^{mech} eine externe Quelle, die außerhalb des Reservoirs liegt und das Reservoir durch Ω_1 heizt.

All diese Größen sind nach Voraussetzung der fehlenden Dissipation in Ω_W durch Prozesse in Ω_1 bestimmt oder beschrieben, insbesondere der Zufluss an mechanischer Energie und die Dissipation dieser.

Mit der Reihenentwicklung (2.46) erhält man statt der mit Gleichung (2.49) formulierten Aufgabe: Minimiere

$$T(S_W(E(t)) - S(t)) = \varepsilon_1^H(t) + \varepsilon_1^{mech}(t) - TS_1(\varepsilon_1^H(t)) \quad (2.51)$$

über alle ε_1^H und alle ε_1^{mech} .

Man beachte, dass diese Größe wegen $E^{mech} = E^{mech}(\mathbf{u})$ tatsächlich über alle Verschiebungen \mathbf{u} (siehe Anhang B.2) minimiert wird und deshalb ε_1^{mech} über die mechanischen Randbedingungen des Systems bestimmt ist.

Die Gibbs-Relation

Durch Einsetzen der thermodynamischen Identität für mehrere Komponenten (2.39) $Td_tS = d_tE + pd_tV + \sum \mu_i \partial_t N_i$ in (vgl. [KK89, S.89])

$$\frac{dG}{dt} = d_tF + d_t(pV) = d_tE - Sd_tT - Td_tS + pd_tV + Vd_tp \quad (2.52)$$

erhält man die Gibbs-Relation

$$\frac{dG}{dt} = -Sd_tT + Vd_tp + \sum_i \mu_i \partial_t N_i. \quad (2.53)$$

Isotherm und isobar³ folgt dann $\frac{\partial G}{\partial t} = \sum \mu_i \partial_t N_i = \sum_i \frac{\partial F}{\partial N_i} \partial_t N_i$. Die freie Enthalpie ist demnach homogen in der Teilchenzahl N . Mit dem Satz von Euler über homogene Funktionen, welcher besagt, dass für eine Funktion mit

$$f(\alpha \mathbf{x}) = \alpha^m f(\mathbf{x}), \quad (2.54)$$

³Es gilt $\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i$.

d.h. die homogen vom Grad m in \mathbf{x} ist,

$$\nabla f(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x} = mf(\mathbf{x}) \quad (2.55)$$

gilt⁴, folgt erst

$$G = \nabla_N GN = \sum \mu_i N_i \quad (2.56)$$

und

$$g = \nabla_c g\mathbf{c} = \sum \mu_i c_i \quad (2.57)$$

und, in die Definition der freien Enthalpiedichte zurückeingesetzt

$$\sum_i \mu_i c_i = e - Ts + pV. \quad (2.58)$$

Bemerkung 2.15. Der Vollständigkeit halber und um Mißverständnissen vorzubeugen, seien hier zwei weitere Wege dargestellt, wie die Minimaleigenschaft der freien Energie aus Bemerkung 2.9 ohne die Konstruktion gezeigt wird: Es ist wie gehabt

$$d_t F = d_t E - S d_t T - T d_t S \quad \text{und} \quad d_t G = d_t E - S d_t T - T d_t S + p d_t V + V d_t p, \quad (2.59)$$

der zweite Summand verschwindet unter der Voraussetzung der Isothermie, der fünfte in der rechten Gleichung unter der Voraussetzung der isobaren Umgebung. Durch Einsetzen der thermodynamischen Identität $T d_t S = d_t E + p d_t V + \frac{\mu}{T} d_t N = d_t E + p \partial_t V + \frac{\mu}{T} \partial_t N$, Gl. (2.39), ist dies statt der Gibbs-Relation (2.53)

$$d_t F = \mu d_t N \quad \text{und} \quad d_t G = p \partial_t V + \mu d_t N. \quad (2.60)$$

Das bedeutet, die freie Enthalpie erfährt isotherm und bei konstantem Volumen und konstanter Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht durch Änderungen der inneren Energie und der Entropie keine Änderung, die freie Enthalpie erfährt isotherm und isobar im thermodynamischen Gleichgewicht durch Änderungen des Volumens, der inneren Energie und der Entropie keine Änderung. Freie Enthalpie und freie Energie besitzen dann ein Extremum bezüglich der genannten Größen.

Formal, beispielhaft für die freie Energie, ist auch

$$\frac{\partial F}{\partial E} = 1 - \frac{\partial T}{\partial E} S - T \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{\partial T}{\partial E} S$$

und

$$\frac{\partial F}{\partial S} = \frac{\partial E}{\partial S} - \frac{\partial T}{\partial S} S - T \cdot 1 = -\frac{\partial T}{\partial S} S,$$

also Null bei konstant gehaltener Temperatur, weshalb die freie Energie eines isothermen Systems im Gleichgewicht ein Extremum besitzt.

Beide Argumentationen werden durch Bezugnahme auf die Positivität der Entropieproduktion fortgesetzt. Dadurch weist man nach, dass für alle Prozesse $\Delta F \leq 0$ ist und deshalb der Gleichgewichtszustand ein Minimum sein muss.

Von der hier erforderlichen Voraussetzung der Isothermie stammt die verbreitete Darstellung, die freie Energie wäre “das bei isothermen Prozessen zu minimierende Potential”, wie es in diversen Skripten und in [BS96] heißt. Dies verbirgt, dass die Argumentation auf der Kopplung mit einem Reservoir beruht und die freie Energie auch bei nichtisothermen Vorgängen, z.B. der Kühlung eines Systems durch die Umwelt, dem Minimum zustrebt.

⁴Der Satz folgt aus Differentiation nach α und Setzen von $\alpha = 1$.

2.2.2 Zusammenfassung: Thermodynamische Konsistenz im Gleichgewicht

Wir betrachten ein Modell für ein physikalisches System dann als thermodynamisch konsistent, wenn sich seine freie Energie (und damit auch die Gibbs'sche freie Energie) formulieren lässt und wenn sich konsistent dazu seine Entropie gemäß $S = -\partial_T F$ (2.30) und seine innere Energie bestimmen lassen, so dass $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ (2.21), $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}p$ (siehe C.6.5) und $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{1}{T}\mu$ (2.37) erfüllt sind und $E = F + TS$ (2.27) gilt.

Wenn die zeitliche Entwicklung oder allgemein eine Zustandsänderung betrachtet wird, muss sie dem Hauptsatz 1 und dem Hauptsatz 2 gehorchen. Letzteres ist gegeben, wenn diese Betrachtung wie in den Aufgaben (2.7) und (2.28) durchgeführt wird.

2.3 Freie Energie und Phasendiagramm für Zweistoffsysteme

Dieser Abschnitt behandelt den Phasenzustand eines Stoffgemisches im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Ausführungen sind an [PE92] und [Emm03] angelehnt. Hier soll geschildert werden, wie ein Stoff die Phase wechselt, wenn die entstehende Phase geringere (Gibbs'sche) freie Energie hat. Die hier geschilderten Mechanismen sind technisch relevant, sie bestimmen Legierungslehre und Wärmebehandlung.

Die in diesem Kapitel beschriebene Gibbs'sche Energiedichte ist Teil der Energiedichte des Phasenfeldmodells.

Die Graphiken zeigen schematisch die (Gibbs'sche) freie Energie (wahlweise ihre Dichte) dreier Phasen eines Stoffgemischs nach (C.61)

$$F_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^2 N_i g_i^n - kT \left(N \ln(N) - \sum_{i=1}^2 N_i \ln(N_i) \right)$$

zu einer fallenden Folge von Temperaturen. Die g_i^n sind Funktionen der Temperatur (und des Drucks) und fallen mit dieser. Hier seien die Phasen mit den Farben ihrer Energiegraphen bezeichnet. Obschon die Darstellungen rein qualitativ sind, kann sie in etwa mit der in Abb. 1.1 dargestellten Situation im Bereich bis 2.06% Kohlenstoff verglichen werden. Bei der bei hohen Temperaturen begünstigten Phase mit rot dargestellter Energie denke man an Austenit, bei der blau dargestellten mit dem links liegenden Minimum an Ferrit und der grün dargestellten an Zementit. Die horizontale Achse deckt den Konzentrationsbereich von reinem Stoff A bis zur maximalen Konzentration von B in Stoff A in diesen Phasen ab, im System Eisen-Kohlenstoff (siehe Abb. 1.1) ist dies der Bereich bis 2.06% Kohlenstoff. Im Gleichgewicht wird nun stets der Zustand angenommen, der die freie Energie minimiert. Dies ist nicht für alle Temperaturen und Konzentrationen durch homogene Phasen erreicht, wenn die vom Minimum über alle drei Energien gebildete Kurve nicht konvex ist: Durch Bildung eines Kristallgemenges von Körnern zweier Phasen kann die Energie auf den Wert jeder Konvexkombination der Graphen der Energien der Einzelphasen weiter verringert werden, wenn die Konzentration von B sich von einer Phase in die andere verschiebt. Die Mischung bildet sich so aus, dass ihre Energie auf der Tangente an die Energien der beiden Teilphasen liegt, dass also der kleinste durch Konvexkombination erreichbare Wert auch erreicht wird.

Im ersten Bild von Abb. 2.1 liegt die Temperatur T_1 so hoch, dass Phase Rot für alle Konzentrationen die energetisch günstigste ist. Im zweiten Bild, bei etwas niedrigerer Temperatur T_2 , ist Phase Grün für hohe Konzentrationen von Stoff B günstiger, und für fast reinen Stoff

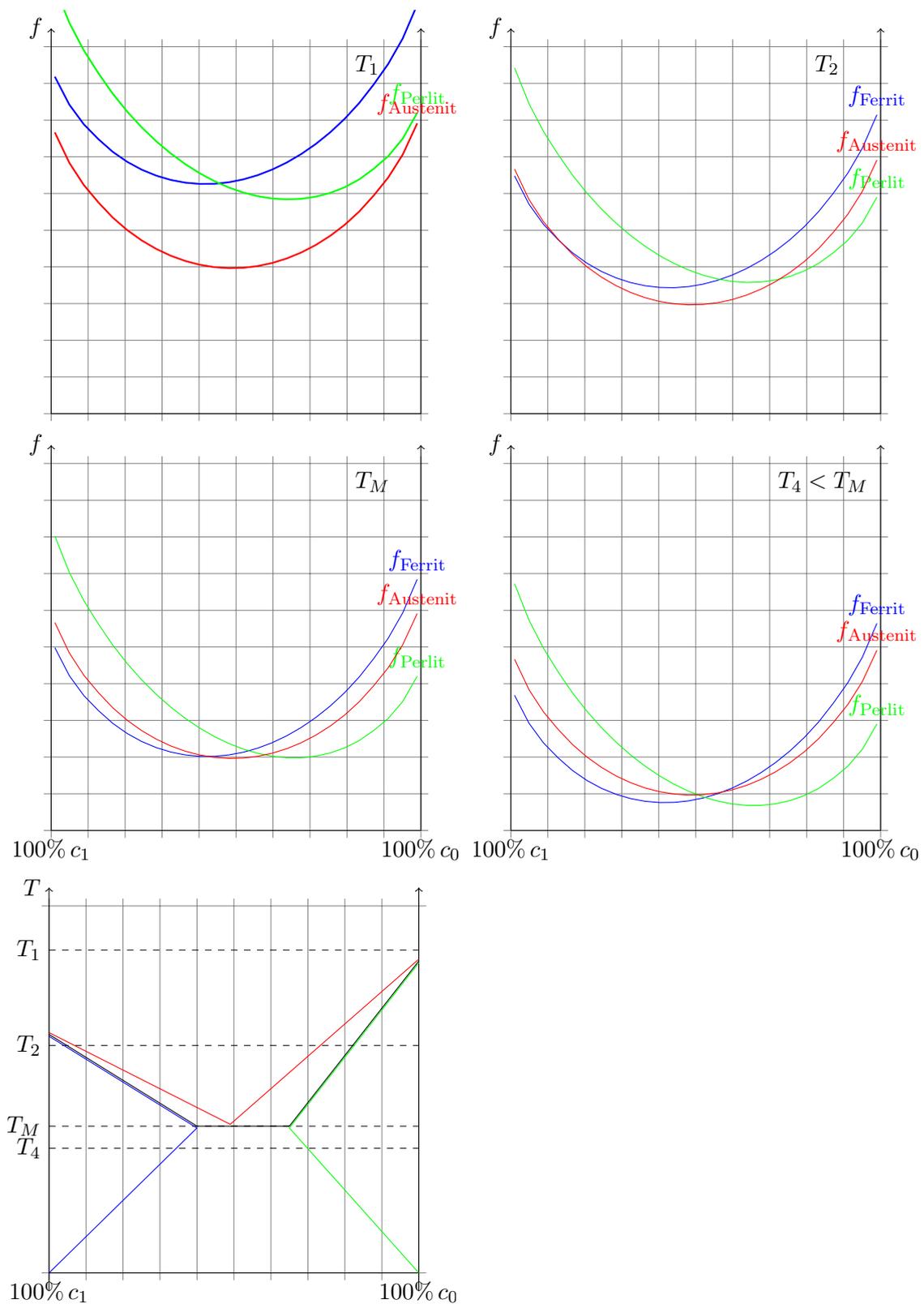


Abbildung 2.1: Es sind die freien Energien dreier Phasen aus einem Gemisch von zwei Stoffen in Abhängigkeit von der Konzentration der Stoffe dargestellt. Die Temperatur im Bild oben links ist am höchsten, bei dieser Temperatur sind Stoff A und B in Phase Rot vollständig ineinander lösbar. Im Bild oben rechts ist die Temperatur etwas niedriger und bei höheren Konzentrationen von B bildet sich Phase Blau, und so weiter. Unten links das Phasendiagramm dieses Systems.

A bildet sich Phase Blau. Diese Situationen sind im Phasendiagramm als die von der grünen Linie bzw. von der blauen Linie eingeschlossenen Bereiche dargestellt. Legt man eine Tangente an die Energiographen von Rot und Blau, kennzeichnet die Strecke zwischen den beiden Kontaktpunkten den Bereich, in dem sich durch ein Gemenge aus Körnern zweier Phasen eine niedrigerere freie Energiedichte realisieren lässt. Die Zusammensetzung der Phase Grün ist dann durch die Konzentrationen am Kontaktpunkt der Tangente mit dem Graphen der Energie von Grün gegeben, das Gleiche gilt für Rot. Stoff A reichert sich also leicht in Phase Rot an, auf Kosten der Konzentration in Phase Grün. Im Phasendiagramm ist dies der Temperatur- und Konzentrationsbereich zwischen roter und grüner Linie.

Dies ist ein erstes Beispiel dafür, dass Gesamt-Entropieerhöhung einen Zustand verursacht, der in einer bestimmten Hinsicht, nämlich auf die Konzentration, geordneter ist.

Analog verhält sich ein Gemisch, dessen Zusammensetzung im Bereich zwischen den Kontaktpunkten einer Tangente an die Graphen von Blau und Rot liegt, und schließlich auch bei niedriger Temperatur wie im vierten Bild, wo die Tangente an Grün und Blau Mischungen minimaler freier Energie realisiert, im Bereich zwischen den Kontaktpunkten an die Graphen von Grün und Blau.

Kapitel 3

Thermodynamik in der Nähe des Gleichgewichts

In diesem Kapitel wird dargestellt, wie durch die Onsager-Relationen aus dem Potential eines Systems Entwicklungsgleichungen bestimmt werden und wie sich das System unter diesen Entwicklungsgleichungen potentialmaximierend verhält.

Dies ist insofern von besonderer Bedeutung für den Gegenstand dieser Arbeit, als dass die Modelle eine physikalische Situation mit einer konkreten, durch die Physik bereits fast vollständig beschriebenen Energie und Entropie darstellen sollen. Die Gleichgewichtszustände des durch Entwicklungsgleichungen beschriebenen Systems müssen mit denen des durch Extrema eines Potentials beschriebenen Gleichgewichtszuständen identisch sein, siehe Vereinbarung 3.1. Die Gleichungen des Systems müssen auch die Entwicklung von Energien und Entropie beschreiben, nicht nur ein qualitativ ähnliches Systemverhalten herbeiführen.

Alle in dieser Arbeit zitierten Autoren, die die Phasenfeldgleichungen herleiten, tun dies durch Extremwertsuche für ein Potential, die meisten sprechen von Onsager-Beziehungen. Keiner geht genauer auf sie ein.

3.1 Bilanzgleichungen für Dichten

Die Dichten der Größen, welche hier betrachtet werden, gehorchen Bilanzgleichungen der Form

$$\partial_t \psi_j = -\operatorname{div} \mathbf{J}_j + p_{\psi_j}. \quad (3.1)$$

Es ist \mathbf{J}_j der Fluss wie in Definition 2.1.3 definiert und p_{ψ_j} die Produktionsdichte. Man spricht von einem *Prozess*, wenn $\mathbf{J}_j \neq 0$ oder $p_{\psi_j} \neq 0$ ist. Größen, die keinen Fluss besitzen, sind zulässig. Ist die Produktionsdichte einer Dichte φ_i gleich Null,

$$\dot{\varphi}_i = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i, \quad (3.2)$$

so heißt die Größe *konserviert*, sonst *nicht konserviert*.

Diese Erhaltungsgleichungen sind Resultat von Postulaten der Physik, wie zum Beispiel der Massenerhaltung oder der Erhaltung eines Stoffes, und der Bilanzierung über ein Kontrollvolumen $\omega \subset \Omega$. Die Bilanz einer Stoffkonzentration c in einem nicht bewegten Medium ist

$$\partial_t \int_{\omega} c \, d\mathbf{x} = - \int_{\partial\omega} \mathbf{J}_c \cdot \mathbf{n} \, da + \int_{\omega} p_c \, d\mathbf{x}.$$

Dies sagt aus, dass die Änderung im Inneren des bilanzierten Gebiets so groß ist wie die Produktion abzüglich des abfließenden Stoffes. Nach Anwendung des Satzes von Gauß ist dies eine Gleichung vom Typ (3.1) fast überall.

Solche Bilanzen lassen die Gestalt von Fluss und Produktionsdichte offen. Ziel dieses Abschnittes ist es, die Natur der Flüsse und Produktionen aus den Erhaltungsgleichungen zu klären. Dazu wird die gegenseitige Wirkung der Systemgrößen auf ihre Flüsse und Produktionen durch die Maximierung oder Minimierung eines thermodynamischen Potentials erklärt. Solche Beziehungen werden im Kontext der Phasenfeldmodelle *Onsager-Relationen* genannt. Es ist unklar, ob diese Begriffsverwendung so in anderen Bereichen der Physik geschieht, hier soll sie dennoch übernommen werden. Der Begriff ist nicht zu verwechseln mit den in 3.2.2 vorgestellten *onsager reciprocal relations*, welche etwas über die Symmetrie der gegenseitigen Wirkungen aussagen.

Wir betrachten ein System auf einem Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, welches aus den $n+m$ Variablen (Φ, Ψ) mit den Dichten $(\varphi, \psi) : \Omega \times [0, t_{end}] \rightarrow \mathbb{R}^{(n+m)}$ besteht. Dabei seien $\varphi : \Omega \times [0, t_{end}] \rightarrow \mathbb{R}^n$ konservierte Variablen wie z.B. Konzentrationen, $\psi : \Omega \times [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^m$ nicht konservierte wie z.B. Phasenzustände.

Auf den Dichteverteilungen $(\varphi, \psi) : \Omega \times [0, t_{end}] \subset \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}^{(n+m)}$ des Systems sei das thermodynamische Potential $P(\varphi, \psi) : \Omega^{n+m} \times [0, t_{end}] \subset \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$ definiert. Die Dichten (φ, ψ) seien aus

$$Y := (H^1([0, t_{end}]; L^2(\Omega)) \cap L^2([0, t_{end}]; H^2(\Omega)))^{n+m}. \quad (3.3)$$

3.2 Die Onsager-Relationen

Die folgenden Überlegungen sind durch [Emm03] und [GM84, Kap.4, insbesondere §3], angeregt worden. Ersteres warf vor allem Fragen auf, während letzteres Ansätze zur Bewältigung der Unsicherheiten lieferte. Die beste Darstellung dieser Ansätze findet man allerdings in [LL51], Band 5.

Vereinbarung 3.1. Die Relationen der Gleichgewichts-Thermodynamik gelten weiter, sie beschreiben die Gleichgewichtszustände auch der Nahe-Gleichgewichts-Thermodynamik. Konsistent damit seien Gleichgewichtszustände als lokale Minima (bzw. Maxima) des thermodynamische Potentials $P(\varphi, \psi)$ modelliert, und die Systemgrößen $(\Phi, \Psi)(\mathbf{x}, t)$ sollen sich zeitlich so entwickeln, dass das Potential einem Minimum (bzw. Maximum) zustrebt.

Seien beispielhaft die Randbedingungen so, dass der Gleichgewichtszustand durch die Maximalität der Entropie gekennzeichnet ist (adiabates System). Er sei bei der Dichteverteilung $(\varphi, \psi) = (\varphi_{eq}, \psi_{eq})(\mathbf{x})$ erreicht, deren Werte unbekannt sind, und die zeitlich konstant sind (ist die freie Energie die minimierte Größe, können die Gleichgewichtswerte geringen zeitlichen Änderungen unterliegen), weshalb sie als nur von \mathbf{x} abhängig gekennzeichnet sind. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand sei definiert als

$$\alpha(\mathbf{x}, t) := (\varphi, \psi)(\mathbf{x}, t) - (\varphi_{eq}, \psi_{eq})(\mathbf{x}). \quad (3.4)$$

Die Unterscheidung zwischen konservierten und nicht konservierten Größen wird erst an anderer Stelle wieder nötig. Es ist $\alpha \in (H^1([0, t_{end}]; L^2(\Omega)) \cap L^2([0, t_{end}]; H^2(\Omega)))^{n+m}$.

Es gilt nach Definition von α

$$d_t \alpha_i = d_t \varphi_i \quad \text{für alle } i \quad (3.5)$$

beziehungsweise $d_t\alpha_j = d_t\psi_j$, und genauso für Flüsse

$$\mathbf{J}_{\alpha_i} = \mathbf{J}_{\varphi_i} \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_{\alpha_j} = \mathbf{J}_{\psi_j} \quad \text{für alle } i = 1, \dots, n, \quad j = n + 1, \dots, m \quad (3.6)$$

und auch $p_{\psi_j} = p_{\alpha_i}$ für die Quelledichten. Die Größen p_{α_i} und \mathbf{J}_{α_i} werden gleichermaßen als *verallgemeinerte Flüsse* von α_i bezeichnet.

3.2.1 Entwicklung der verallgemeinerten Flüsse

Vereinbarung 3.2. Es gelte, dass

- die zeitliche Entwicklung des Systems, d.h. seine verallgemeinerten Flüsse p_{α_i} und \mathbf{J}_{α_i} , nur vom momentanen Zustand des Systems abhängt,
- weiterhin, dass von diesem Zustand die momentanen Werte α und $\nabla\alpha$ relevant sind, $p_{\alpha_i} = p_{\alpha_i}(\alpha, \nabla\alpha)$ und $\mathbf{J}_{\alpha_i} = \mathbf{J}_{\alpha_i}(\alpha, \nabla\alpha)$,
- und dass aufgrund der Nähe zum Gleichgewicht die Entwicklung als Reihe

$$p_{\alpha_i} = \sum_k M_{ik}\alpha_k + \sum_i m_{ik}\nabla\alpha_k + \text{Rest} \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_{\alpha_i} = \sum_k \bar{m}_{ik}\alpha_k + \sum_k \bar{M}_{ik}\nabla\alpha_k + \text{Rest}$$

durch ihre linearen Glieder sinnvoll approximiert wird:

$$\tilde{p}_{\alpha_i} = \sum_k M_{ik}\alpha_k + \sum_i m_{ik}\nabla\alpha_k \quad \text{und} \quad \tilde{\mathbf{J}}_{\alpha_i} = \sum_k \bar{m}_{ik}\alpha_k + \sum_k \bar{M}_{ik}\nabla\alpha_k.$$

Es werden die Umbenennungen $\tilde{p}_{\alpha_i} =: p_{\alpha_i}$ und $\tilde{\mathbf{J}}_{\alpha_i} =: \mathbf{J}_{\alpha_i}$ durchgeführt und mit den α_i die Größen bezeichnet, die durch die Erhaltungsgleichungen (3.1) und (3.2) aus diesen Approximationen hervorgehen. Die Bezeichnung für die Größen wird also für ihre Approximationen in diesem Sinne verwendet.

Heuristisch ist einsichtig, dass ein Fluss bei verschwindendem Gradienten der Abweichung vom Gleichgewichtszustand ebenfalls verschwinden wird, andersherum sollte eine Produktion p_{α_i} nicht von den Gradienten, sondern nur von den Werten selbst abhängen. Als *Curie'sches Prinzip* (Satz 3.4) ist dieser Sachverhalt für räumlich isotrope Systeme auch streng begründbar¹ ([GM84]). Es ist also

$$p_{\alpha_i} = \sum_k M_{ik}\alpha_k \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_{\alpha_i} = \sum_k \bar{M}_{ik}\nabla\alpha_k. \quad (3.7)$$

¹Die metallischen Kristallkörner, die letztendlich der zu modellierende Gegenstand sind, verhalten sich in unserer Modellierung nur auf mesoskopischer und eventuell auf makroskopischer Ebene anisotrop. Mikroskopisch, das heißt auf der Skala unterhalb einer Kornlänge, mögen sie sich näherungsweise isotrop verhalten. Die Gittereigenschaften werden also nicht berücksichtigt.

3.2.2 Die Symmetrie der Onsager-Koeffizienten

Die Matrizen der Koeffizienten M_{ik} und \overline{M}_{ik} müssen symmetrisch sein. Diese Symmetrie ist als *Onsager reciprocal relations* bekannt. Onsager begründet sie in [Ons31a] und [Ons31b] mit der mikroskopischen Reversibilität der Prozesse im Gleichgewichtszustand:

Von einem Prozess in der Nähe maximaler Entropie fordert man, dass die mikroskopischen Teilprozesse, beispielsweise jede Teilchenbewegung oder jede Reaktion, zeitlich reversibel ist: Im Gleichgewichtszustand eines entropisch bestimmten Prozesses muss jeder mikroskopische Vorgang gleich häufig auch in umgekehrter Richtung ablaufen. Wäre das anders, so würde

- entweder im Lauf der Zeit durch diese Vorgänge ein wahrscheinlicherer Zustand erreicht, im Widerspruch zu der Annahme, dass das System sich bereits im Gleichgewicht, also Zustand maximaler Entropie, befand. Die mikroskopischen Bewegungen dürfen keine Effekte haben, die makroskopisch sichtbar sind
- oder der Prozess müsste Teil eines Kreisprozesses sein (Teilchen kommt z.B. vom Zustand A nach B über C wieder zu A). Solche Prozesse sind ausgeschlossen: Offensichtlich können sie die Entropie nicht erhöhen, denn sonst hätte der nach einem Durchlauf wiedererreichte Zustand eine höhere Entropie als der Ausgangszustand, der ja identisch ist. Erhöhen sie die Entropie nicht, so sind sie nicht wahrscheinlich.

Eine Ursache für einen Vorgang muss also Auswirkung desselben rückwärts ablaufenden Vorgangs sein. Folge B des Prozesses β , welcher von A verursacht wird, ist also Ursache für einen Prozess β^{-1} , der A erzeugt². Für die Produktion bedeutet diese Reversibilität die Symmetrie der Reaktionsmatrix M_{ik} . Für die Matrix der \overline{M}_{ik} fasst man die räumlichen Verschiebungen (Gradienten) einer Größe als Folge ihrer Flüsse auf. Dann bedeutet die Reversibilität die Symmetrie von \overline{M}_{ik} .

3.2.3 Entropie als Bilinearform

Bei Existenz eines Gleichgewichtszustandes kann die Abweichung der Entropie vom Minimum durch die Taylorentwicklung

$$\Delta S(t) = S(t) - S_{eq} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \sum_i \sum_j D^2 S_{ij}(\varphi_{eq}, \psi_{eq}) \alpha_i(x, t) \alpha_j(x, t) dx + \text{Rest} \quad (3.8)$$

dargestellt werden. Die Koeffizientenmatrix aus den symmetrischen zweiten Ableitungen der Potentialdichte $D^2 S_{ij}(\varphi_{eq}, \psi_{eq})$ ist fast überall auf Ω positiv definit, da $(\varphi_{eq}, \psi_{eq})$ die Entropie

²In [Ons31b] wird etwas anders, mit Wahrscheinlichkeiten, argumentiert. Es soll die Wahrscheinlichkeit, dass B auf A folgt, genauso groß sein wie das umgekehrte Auftreten:

$$p(B(t + \Delta t)|A(t)) = p(A(t + \Delta t)|B(t)).$$

Es ist schwierig, nachzuvollziehen, wie ein ursächlicher Zusammenhang durch eine reine Wahrscheinlichkeitsaussage begründet wird.

Zur Betrachtung räumlicher Verschiebungen von Größen in einen Diffusionsprozess konkretisiert Onsager die Verschiebungszustände durch Momente der Dichten bezüglich der Achsen eines Kristalls. So wird deutlich, dass die Zustände Wirkung und Ursache von Flüssen gleichzeitig sind.

minimieren. Bei Nichteindeutigkeit des Minimums kann sie positiv semidefinit sein. Dies motiviert die Betrachtung der symmetrischen Bilinearform

$$\overline{\Delta S(t)} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \sum_i \sum_j g_{ij} \alpha_i(x, t) \alpha_j(x, t) dx = -\langle \alpha, (g_{ij}) \alpha \rangle \quad (3.9)$$

mit der Koeffizientenmatrix $\mathbb{G} := D^2 S_{ij}(\varphi_{eq}, \psi_{eq})$ mit Elementen (g_{ij}) . Ist sie räumlich nicht konstant, sei das durch die Bezeichnung $\mathbb{G}(\mathbf{x})$ gekennzeichnet. Die Bilinearform ist als Approximation von $\Delta S(t)$ durch Vernachlässigung des Restgliedes aufzufassen. Mit Vereinbarung 3.1 können aus dieser Approximation Entwicklungsgleichungen für das System gewonnen werden, was bei räumlich konstantem \mathbb{G} ein üblicher Weg ([GM84, §3], [LL51, §111]) der Begründung von Gleichungen ohne räumlichen Fluss \mathbf{J} durch energetische Argumente ist.

Gleichungen mit echten räumlichen Flüssen werden in [Emm03, siehe Anhang] auf solche Weise motiviert, allerdings unter argumentativen Schwachpunkten und ohne Entwicklungsgleichungen durch eine der plausiblen Vereinbarung 3.2 ähnliche Aussage zu begründen.

Im Abschnitt 3.6 werden die Voraussetzungen der Konstanz und Implikationen der Nichtkonstanz von \mathbb{G} diskutiert.

3.2.4 Verallgemeinerte Flüsse aus thermodynamischen Kräften

Man definiert die *thermodynamischen Kräfte*

$$X_i := -\sum_{j=0} g_{ij} \alpha_j(x, t). \quad (3.10)$$

Diese können dank der Symmetrie der g_{ij} durch

$$\left\langle \frac{\delta S}{\delta \alpha_i}, \varphi \right\rangle = \int_{\Omega} X_i \varphi dx \quad (3.11)$$

isomorph auf die Funktionalableitungen von (3.9) abgebildet werden.

Es ist natürlich

$$\nabla X_i = -\sum_j \nabla (g_{ij} \alpha_j(x, t)). \quad (3.12)$$

Als Blocksystem dargestellt sind diese beiden Gleichungen

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \nabla \mathbf{X} \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} (\mathbb{G}) & 0 \\ (\nabla \mathbb{G}) & (\mathbb{G}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha \\ \nabla \alpha \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

und dessen Lösung liefert

$$\begin{aligned} \alpha(x, t) &= -\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X} \\ \text{und } \nabla \alpha &= -\nabla (\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X}) \\ &= -\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} - \nabla (\mathbb{G}^{-1}) \mathbf{X} \\ &= -\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} - \mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbb{G} \alpha = -(\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} + (\mathbb{G}^{-1})^2 \nabla (\mathbb{G}) \mathbf{X}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Onsager-Beziehungen, die in der Literatur häufig anzutreffen sind, ergeben sich allerdings durch die Annahme räumlicher Konstanz von \mathbb{G} :

$$\alpha_i(x, t) = -\sum_j (\mathbb{G}^{-1})_{ij} X_j \quad \text{und} \quad \nabla \alpha_i(x, t) = -\sum_j (\mathbb{G}^{-1})_{ij} \nabla X_j. \quad (3.15)$$

Damit werden die α_k aus (3.7) eliminiert:

$$p_{\alpha_i} = \sum_k M_{ik} \sum_j -(\mathbb{G}^{-1})_{kj} X_j = \sum_j \left(- \sum_k M_{ik} (\mathbb{G}^{-1})_{kj} \right) X_j. \quad (3.16)$$

Die thermodynamischen Kräfte werden hier formal durch $X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}$ mittels der lokalen Approximation der Entropie als Bilinearform (3.9) ermittelt, nun können sie durch den tatsächlich als Entropie dienenden Ausdruck gewonnen werden. Damit liefert obige Gleichung Ausdrücke für Flüsse und Produktionen von Größen nur aus ihrer Entropie, ohne Kenntnis des Gleichgewichtszustandes.

Die Koeffizienten werden zusammengefasst,

$$L_{ij} := \left(- \sum_k M_{ik} (\mathbb{G}^{-1})_{kj} \right), \quad \bar{L}_{ij} := \left(- \sum_k \bar{M}_{ik} (\mathbb{G}^{-1})_{kj} \right) \quad (3.17)$$

was die unter der Bezeichnung Onsager-Beziehungen bekannte gängige Form

$$p_{\alpha_i} = \sum_j L_{ij} X_j \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_{\alpha_i} = \sum_j \bar{L}_{ij} \nabla X_j \quad (3.18)$$

liefert. Wenn die thermodynamischen Kräfte unabhängig sind, sind die Matrizen aus (3.7) (M_{ik}) und (\bar{M}_{ik}) symmetrisch, und damit $(L_{ij}) = -(M_{ik})\mathbb{G}^{-1}$ und $(\bar{L}_{ij}) = -(\bar{M}_{ik})\mathbb{G}^{-1}$, da die Inverse der zweiten Funktionalableitungen symmetrisch ist.

Die zweite obige Gleichung wird analog aus der zweiten Gleichung von (3.7) erzeugt. Ist $\mathbb{G} = \mathbb{G}(\mathbf{x})$, hat sie entsprechend andere Gestalt:

$$(\mathbf{J}_{\alpha_i})_i = (\bar{M}_{ik}) \left\{ -\nabla \cdot ((\mathbb{G}^{-1})\mathbf{X}) \right\} = (\bar{M}_{ik}) \left\{ -\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} + (\mathbb{G}^{-1})^2 \nabla \mathbb{G} \mathbf{X} \right\}. \quad (3.19)$$

3.2.5 Fluss, Quelledichte und Erhaltungsgleichung des Potentials

Für die Potentialdichte soll eine Bilanzgleichung der Form (3.1) mit einer Quelle p_p gelten:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = p_p - \nabla \cdot \mathbf{J}_p. \quad (3.20)$$

Hier sei wieder beispielhaft die Entropiedichte s betrachtet. Die für die (φ, ψ) gültigen Erhaltungsgleichungen (3.1) induzieren die Gültigkeit von Erhaltungsgleichungen identischer Struktur für die α_i , denn die Erhaltungsgleichung für ein α_i unterscheidet sich nur in der Quelle von der des korrespondierenden φ_i . Aus der Bilanzgleichung für die Entropie folgern wir durch Ableiten nach der Zeit von (3.9) und Einsetzen von (3.1) und dann (3.10) für

beliebige Teilgebiete $\tilde{\Omega}$

$$\begin{aligned}
\int_{\tilde{\Omega}} p_s dx - \int_{\partial\tilde{\Omega}} \mathbf{J}_s da &= \int_{\tilde{\Omega}} (p_s - \nabla \cdot \mathbf{J}_s) dx \\
&= \int_{\tilde{\Omega}} \frac{\partial s}{\partial t} dx \\
&= - \int_{\tilde{\Omega}} \sum_i \left(\sum_j g_{ij} \alpha_j(x, t) \right) \partial_t \alpha_i(x, t) dx \\
&= \int_{\tilde{\Omega}} \sum_i X_i (p_{\alpha_i} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i}) dx \\
&= \sum_i \left\{ \int_{\tilde{\Omega}} X_i p_{\alpha_i} dx + \int_{\tilde{\Omega}} \nabla X_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i} dx - \int_{\partial\tilde{\Omega}} X_i \mathbf{J}_{\alpha_i} da \right\}. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

Aus der dritten Zeile von (3.21) ist abzulesen, dass die Entropie für alle $\tilde{\Omega}$ zunimmt, wenn sich die α_i dem Gleichgewicht (der Null) nähern.

Die Quellen der Entropiedichte sind damit als

$$p_s = \sum_i \{X_i p_{\alpha_i} + \nabla X_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i}\} \quad (3.22)$$

identifiziert. Diese Identität bietet weiter die Möglichkeit, für gegebene verallgemeinerte Flüsse (3.18) eines Modells leicht die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes durch Einsetzen zu prüfen: Dieser bedeutet die Positivität der Entropieproduktion, weshalb der Ausdruck fast überall größer oder gleich Null sein muss.

Der Fluss des Potentials ist

$$\mathbf{J}_s = \sum_i X_i \mathbf{J}_{\alpha_i}. \quad (3.23)$$

Damit ist der Fluss des Potentials als Linearkombination der Flüsse seiner Urbildgrößen (φ, ψ) dargestellt, solange (3.9) und Vereinbarung (3.2) sinnvoll sind, also durch die Gradienten von (φ, ψ) wegen (3.7).

Emmerich begründet in [Emm03] ihre Thermodynamik mit dieser Linearkombination für den Fluss, ohne diese zu rechtfertigen (siehe E.80).

3.2.6 Bilanzgleichungen der Größen

Die Erhaltungsgleichungen für die Dichten der Größen des modellierten Systems ergeben sich mit (3.18) aus (3.1) zu

$$\partial_t \psi_i = \partial_t \alpha_i = \sum_j L_{ij} X_j - \nabla \cdot \sum_j \bar{L}_{ij} \nabla X_j. \quad (3.24)$$

Damit sind nicht nur skalare Gleichungen gemeint, statt ψ_i und X_i können mehrere von diesen zu Vektoren $(\psi_i)_j =: \bar{\psi}_i$ und $(X_i)_j$ oder Tensoren zusammengefasst sein. Nach (3.18) und

(3.17) und Onsagers Symmetriegesetz aus [Ons31a] sind die L_{ij} symmetrisch. Im Abschnitt 3.3.1 wird gezeigt, dass die Matrix der L_{ik} positiv definit oder semidefinit sein muss, wenn das Potential P einem Maximum zustreben soll.

3.2.7 Spaltung der Entropieproduktion nach Tensorordnung und das Curie'sche Prinzip

Zur Begründung von Gleichung (3.7) wurde bereits auf die Tatsache vorgegriffen, dass thermodynamische Kräfte in isotropem Material nur auf verallgemeinerte Flüsse gleicher Tensorordnung wirken. Dieses Resultat soll hier vollständig präsentiert werden.

Die als Komponenten von $(\varphi, \psi) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{(n+m)}$ bzw. α eingeführten Systemgrößen werden wie im vorangegangenen Abschnitt zu Vektoren so zusammengefasst, dass für die zusammengefassten Größen Bilanzgleichungen der Form (3.1) gelten. Zum Beispiel werden die Komponenten von (φ, ψ) , die Verschiebungen darstellen, wegen des Cauchy'schen Bewegungsgesetzes zum Verschiebungsvektor u zusammengefasst. Solche Komponenten seien wieder mit $\bar{\alpha}_i$ bezeichnet. In der Regel sind die vektoriellen Größen räumlicher Natur, sie drücken Richtungen oder Bewegungen aus, und sind damit Elemente des \mathbb{R}^d , genauso wie ihre thermodynamischen Kräfte $\frac{\delta S}{\delta \alpha_i}$. Die Flüsse solcher vektoriellen Größen sind Tensoren $\mathbb{J}_i \in \mathbb{R}^{d \times d}$. Im Zusammenhang dieses Abschnitts seien die Größen, bei denen eine Zahl von Komponenten ungleich der räumlichen Dimension durch ein Gesetz verbunden ist und die sich deshalb ebenfalls sinnvoll als Vektor betrachten ließen, als Einzelgrößen betrachtet.

Durch diese Neuordnung der Komponenten in Vektoren erhält man aus (3.22) nach Sortieren nach tensorieller Ordnung die Darstellung der Entropieproduktion

$$p_s = \sum_i X_i p_{\alpha_i} + \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i} + \mathbb{X}_i : \mathbb{J}_i, \quad (3.25)$$

wobei Summanden identisch Null sein können. Unter den \mathbf{X}_i zum Beispiel sind sowohl die ∇X als auch die $\frac{\delta S}{\delta \alpha_i}$ zusammengefasst, entsprechendes gilt für \mathbb{X}_i .

Bekannterweise lässt sich jeder Tensor gemäß $\mathbb{A} = \mathbb{A}^{skew} + \mathbb{A}^{osym} + \text{tr}(\mathbb{A}) \text{Id}$ in einen antisymmetrischen, einen spurfrei symmetrischen und einen Spur-Anteil zerlegen, womit der letzte Summand in die drei Ausdrücke $\text{tr}(\mathbb{X}_i) \text{tr}(\mathbb{J}_i)$, $\mathbb{X}_i^{osym} : \mathbb{J}_i^{osym}$ und $\mathbb{X}_i^{skew} : \mathbb{J}_i^{skew}$ (man bedenke $\mathbb{A}^{skew} : \mathbb{B}^{sym} = 0$) zerfällt, das Produkt der Spuren wird zu den skalaren Termen gezählt. Die Entropieproduktion ist dann

$$p_s = \sum_i p_{\alpha_i} X_i + \mathbf{J}_{\alpha_i} \cdot \mathbf{X}_i + \mathbb{J}_i^{osym} : \mathbb{X}_i^{osym} + \mathbb{J}_i^{skew} : \mathbb{X}_i^{skew}, \quad (3.26)$$

wieder können Summanden Null sein. Wohlgermerkt umfasst die Summe $\sum_i p_{\alpha_i} X_i$ auch die Terme des Typs $\text{tr}(X_i) \text{Id} : \text{tr}(\mathbb{J}_i) \text{Id}$ (die Faktoren sind Skalare im Sinne der Physik).

Diese nach Tensorordnung sortierten Flüsse müssen durch Teile der Summe aus den Onsager-Beziehungen (3.18) gebildet werden.

Folgerung 3.3. Falls das System jedes beliebige (aber kleine) α als Zustand erlaubt, und falls gelten soll, dass für jeden Prozess die Entropieproduktionsdichte $p_s > 0$ ist und dass auch jede Kraft einen Prozess auslöst, muss jede thermodynamische Kraft $\frac{\delta S}{\delta \alpha_i}$ einen Fluss gleicher Tensorordnung auslösen. Zum Beispiel muss $p_i \neq 0$ sein, falls $X_i \neq 0$ ist. Für die Gradienten der thermodynamischen Kräfte lässt sich dies nicht schließen.

Die Annahme, dass für alle Prozesse $p_s > 0$ ist, ist sinnvoll, siehe dazu den Kommentar im Abschnitt 3.2.2.

Eine Abbildung von einem Vektorraum von Tensoren X nach einem ebensolchen Y $f : X \mapsto Y$ heißt isotrope Abbildung, wenn

$$\mathbb{Q}f(\mathbb{T}) = f(\mathbb{Q} * \mathbb{T}) \quad \text{für alle } \mathbb{Q} : \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}^3 : \mathbb{Q} \text{ ist orthogonal}$$

gilt. Das Rayleigh-Produkt $*$ realisiert die räumliche Transformation eines allgemeinen Tensors, siehe [Ber05]. Für eine solche durch den Tensor \mathbb{B} realisierte lineare Abbildung ist dies gleichbedeutend mit

$$\widehat{\mathbb{B}} := \mathbb{Q} * \mathbb{B} = \mathbb{B}.$$

Man kann zeigen, dass bei isotropen Materialkoeffizienten in einen Fluss nur die Anteile der thermodynamischen Kräfte mit der Tensorordnung des Flusses eingehen und die Anteile der Kräfte anderer Ordnung nicht, womit die Koeffizienten L Endomorphismen sind, und dass diese sogar Skalare sind. Der Fluss einer Größe zu bestimmter Tensorordnung ist demnach Linearkombination von Tensoren derselben Ordnung. Dies ist das Curie'sche Prinzip:

Satz 3.4 (Curie'sche Prinzip). *In räumlich isotropem Material sei ein System von Größen definiert, welche verallgemeinerte Flüsse nach Vereinbarung 3.2 besitzen. Es existiere ein Zustand, in dem sich diese Größen im Gleichgewicht befinden. Außerdem gebe es eine Entropiedichte, die sich sinnvoll als Bilinearform der Abweichungen dieser Größen vom Gleichgewicht nach (3.9) darstellen lässt.*

Dann wirken thermodynamische Kräfte nur auf verallgemeinerte Flüsse gleicher Tensorordnung und Symmetrie:

$$p_{\alpha_i} = \sum_j L_{ij}^{X,p} X_j, \quad (3.27)$$

$$\mathbf{J}_{\alpha_i} = \sum_j L_{ij}^{\mathbf{X},\mathbf{J}} \mathbf{X}_j, \quad (3.28)$$

$$\mathbb{J}_i^{\text{osym}} = \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{osym}},\mathbb{J}^{\text{osym}}} \mathbb{X}_j^{\text{osym}}, \quad (3.29)$$

$$\mathbb{J}_i^{\text{skew}} = \sum_j L_{ij}^{X^{\text{skew}},J^{\text{skew}}} \mathbb{X}_j^{\text{skew}}. \quad (3.30)$$

Die L_{ij} sind skalar.

Beweis von Teilen der Aussage und Beweisskizze. Das Curie'sche Prinzip ist die physikalische Interpretation einiger Sachverhalte aus linearer Algebra und Tensorrechnung. Nach den Gleichungen (3.18) und (3.19) werden die verallgemeinerten Flüsse durch

$$\begin{aligned} p_{\alpha_i} &= \sum_j L_{ij}^{X,p} X_j + \sum_j L_{ij}^{\mathbf{X},p} \mathbf{X}_j + \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{osym}},p} \mathbb{X}_j^{\text{osym}} + \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{skew}},p} \mathbb{X}_j^{\text{skew}} \\ \mathbf{J}_{\alpha_i} &= \sum_j L_{ij}^{X,\mathbf{J}} X_j + \sum_j L_{ij}^{\mathbf{X},\mathbf{J}} \mathbf{X}_j + \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{osym}},\mathbf{J}} \mathbb{X}_j^{\text{osym}} + \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{skew}},\mathbf{J}} \mathbb{X}_j^{\text{skew}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\mathbb{J}_i^{\text{osym}} = \dots$$

gebildet. Zu zeigen ist das Verschwinden der Koeffizienten der Nebendiagonalen dieses Systems und die Skalareigenschaft der Diagonalen.

Für viele der Koeffizienten leitet sich dies direkt aus Standardergebnissen der Tensorrechnung zur Darstellung isotroper Tensorfunktionen ab. Da eine reelle isotropische Tensorfunktion

$$f(\mathbb{C}) : \mathbb{R}^{d \times d, sym} \longrightarrow \mathbb{R}$$

eine Darstellung

$$f(\mathbb{C}) = f(I_{\mathbb{C}}, II_{\mathbb{C}}, III_{\mathbb{C}}),$$

mit den Invarianten des Tensors $I_{\mathbb{C}} = \det(\mathbb{C})$, $II_{\mathbb{C}} = (\text{tr}(\mathbb{C})^2 - \text{tr}(\mathbb{C}^2))/2$ und $III_{\mathbb{C}} = \text{tr}(\mathbb{C})$ besitzt [Ber05, Satz 1.24], schließt man $L_{ij}^{\mathbb{X}^{osym}, p} = 0$: Die Determinante ist nicht linear. Die zweite Invariante ist ebenfalls nicht linear, damit ist also $f(\mathbb{C}) = k \cdot \text{tr}(\mathbb{C}) = k \text{Id} : \mathbb{C}$, $k \in \mathbb{R}$ ist offensichtlich skalar und $k = L_{ij}^{\mathbb{X}, p}$.

Nach dem Rivlin-Ericksen-Theorem ([Bra97, Kap. VI, §1, Satz 1.8], [Ber05, Satz 1.26]) besitzt eine isotrope Vektorfunktion

$$f(\mathbb{C}) : \mathbb{R}^{d \times d, sym} \longrightarrow \mathbb{R}^{d \times d, sym}$$

eine Darstellung

$$f(\mathbb{C}) = \eta_0 \text{Id} + \eta_1 \mathbb{C} + \eta_2 \mathbb{C}^2$$

mit reellen $\eta_i \in \mathbb{R}$, die von den Invarianten von \mathbb{C} abhängen können³. Deshalb muss $L_{ij}^{\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{osym}}$ skalar sein.

Für Tensoren zweiter Stufe erfordert folgende Betrachtung weniger Vorkenntnisse, bringt aber noch zusätzliche Aussagen: Die Isotropie lautet für diese Tensoren

$$\mathbb{Q}(\mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})} \mathbf{x}) = \mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})}(\mathbb{Q}\mathbf{x}).$$

für alle orthogonalen Tensoren \mathbb{Q} . Dies ist, zwei Tensoren zweiter Stufe sind gleich, wenn $\mathbb{A}\mathbf{x} = \mathbb{B}\mathbf{x}$ für alle \mathbf{x} ist, gleichbedeutend mit $\mathbb{Q}\mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})} = \mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})}\mathbb{Q}$, was nur durch $\mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})} = \alpha \text{Id}$ zu realisieren ist. Symmetrische Anteile von \mathbb{X} werden mit diesem $\mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}, \mathbb{J})}$ nur auf symmetrische Anteile von \mathbb{J} abgebildet und antisymmetrische nur auf antisymmetrische, was $L_{ki}^{(\mathbb{X}^{skew}, \mathbb{J}^{osym})} = \mathbb{L}_{ki}^{(\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{skew})} = 0$ ist. Besitzt \mathbb{X} nichtverschwindende symmetrische und antisymmetrische Anteile, muss $L_{ki}^{(\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{osym})} = L_{ki}^{(\mathbb{X}^{skew}, \mathbb{J}^{skew})}$ gelten.

Des Weiteren ist der Koeffizient $L_{ij}^{\mathbb{X}, p}$ ein Vektor (Riesz'scher Darstellungssatz). Offensichtlich ist nur der Nullvektor unter beliebigen orthogonalen Transformationen invariant.

Für die restlichen Koeffizienten, bei denen weniger offensichtlich ist, dass nur die 0 invariant unter orthogonalen Transformationen ist, bedient man sich der Darstellung in Komponenten, siehe [GM84], Kap.6, §2. Die räumliche Isotropie für einen Tensor \mathbb{B} n-ter Stufe (mit dem Rayleigh-Produkt $\widehat{\mathbb{B}} := \mathbb{Q} * \mathbb{B} = \mathbb{B}$) lautet in Komponenten [GM84]

$$\widehat{B}_{i_1, \dots, i_n} = \sum_{j_1=1}^3 \sum_{j_2=1}^3 \dots \sum_{j_n=1}^3 Q_{i_1, j_1} Q_{i_2, j_2} \dots Q_{i_n, j_n} B_{j_1, \dots, j_n}.$$

³Dem dortigen Beweis ist zu entnehmen, dass sie für die lineare Abbildung $L_{ij}^{\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{osym}}$ nicht von Invarianten von \mathbb{C} abhängen.

Für Transformationen wie Inversion, Spiegelungen etc. zeigt diese, dass $\mathbb{T}(\mathbb{B}) = \mathbb{B}$ nur für Skalare, d.h. $\mathbb{B} = \beta \text{Id}$, $\beta \in \mathbb{R}$, erfüllt ist.

Der Beweis in [GM84] bedient sich zusätzlich des Kalküls der axialen (Pseudovektoren) und polaren Vektoren. Zu ersteren zählen die Kreuzprodukte und die antisymmetrischen Tensoren. \square

Aus dem Beweis sei festgehalten: Existiert für konkrete Größen und Entropie eine tensorielle thermodynamische Kraft $\mathbb{X} = \nabla \frac{\delta S}{\delta \alpha_i} \in \mathbb{R}^{d \times d}$ mit nichtverschwindenden symmetrischen und antisymmetrischen Anteilen, folgert man leicht $L_{ki}^{(\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{osym})} = L_{ki}^{(\mathbb{X}^{skew}, \mathbb{J}^{skew})}$. Besitzt er eine Spur, ist $L_{ki}^{(\mathbb{X}^{osym}, \mathbb{J}^{osym})} = L_{ki}^{(\mathbb{X}^{skew}, \mathbb{J}^{skew})} = L_{ki}^{(X \text{Id}, p \text{Id})}$.

3.2.8 Implikationen räumlich variabler Matrix der Bilinearform

Ist $\mathbb{G} = \mathbb{G}(\mathbf{x})$, ergibt sich der Fluss durch (3.19):

$$(\mathbf{J}_{\alpha_i})_i = (\overline{M}_{ik}) \{-\nabla((g_{ij})^{-1} \mathbf{X})\} = (\overline{M}_{ik}) \left\{ -\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} + (\mathbb{G}^{-1})^2 \nabla(\mathbb{G}) \mathbf{X} \right\}.$$

Das Curie'sche Prinzip ist somit verletzt. Folglich kann das System nicht isotrop sein.

3.3 Die Mobilitätsmatrix

Der Ausdruck $\nabla_{\Psi} P$ bezeichne den Vektor der Funktionalableitungen von P . Oft findet man zur Beschreibung der Entwicklungsgleichungen eines Systems nur aus N konservierten Größen⁴ die Darstellung

$$\dot{\varphi} = \pm \text{div } \mathbb{M} \nabla (\nabla_{\varphi} P), \quad (3.32)$$

und für ein System nur aus N nicht konservierten Größen

$$\dot{\Psi} = \pm \mathbb{M} \nabla_{\Psi} P. \quad (3.33)$$

Die Matrix \mathbb{M} wird für beide Fälle als Mobilitätsmatrix bezeichnet, sie besteht aus den Onsager-Koeffizienten aus (3.18) (\overline{L}_{ij}) bzw. (L_{ij}) .

Für den Fall eines isotropen Systems soll diese Notation übernommen werden, und wir schreiben statt (3.24)

$$\partial_t(\varphi, \psi) = +\mathbb{M} (\nabla_{(\varphi, \psi)} S) - \nabla \cdot \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\varphi, \psi)} S) \quad (3.34)$$

für aus der Maximierung der Entropie gewonnene Gleichungen. Die Matrizen $\mathbb{M} = -(M_{ik}) \mathbb{G}^{-1}$ und $\overline{\mathbb{M}} = -(\overline{M}_{ik}) \mathbb{G}^{-1}$ sind nach (3.18) symmetrisch, wenn die thermodynamischen Kräfte unabhängig sind. Als symmetrische Matrizen haben sie ein orthogonales System von Eigenvektoren. Alle Eigenwerte sind reell.

⁴Ein solches System sollte natürlich isotrop sein.

3.3.1 Mobilitätsmatrix und Potentialmaximierung

Der Einfachheit halber argumentieren wir vorläufig mit den α_i statt mit den Dichten (φ, ψ) . Für die in (3.22) identifizierten Entropiequellen

$$p_s = \sum_i \{X_i p_{\alpha_i} + \nabla X_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i}\}$$

muss wegen der Positivität der Entropieproduktion

$$\int_{\omega} p_s dm \geq 0 \quad (3.35)$$

für alle $\omega \subset \Omega$ für die Lösung (φ, ψ) gelten, mithin $p_s \geq 0$ fast überall.

Müssen die Produktionen anderer Potentiale, zum Beispiel der freien Energie, genauso fast überall o.B.d.A. negativ sein?

Mit Vereinbarung 3.1 seien Gleichgewichtszustände lokale Minima (bzw. Maxima) des thermodynamischen Potentials $P(\varphi, \psi)$, und die Dichten der Systemgrößen (φ, ψ) entwickeln sich zeitlich auf diese zu. Die zeitliche Entwicklung der Variablen muss deshalb das Potential o.B.d.A. verringern, nach (3.21):

$$\int_{\Omega} \sum_i X_i (p_{\alpha_i} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i}) d\mathbf{x} \leq 0 \quad \text{für alle } \alpha \in Y.$$

Die Forderung, dass dies für alle α gelten möge, ist hier keine notwendige Bedingung, sondern eine vereinfachende Forderung, da eine Einschränkung der in Frage kommenden Funktionen bis hier nicht möglich ist.

Sei Ω ein thermisch an die Umgebung gekoppeltes System und somit die freie Energie das zu minimierende Potential⁵. Ein beliebiges Teilgebiet $\omega \subset \Omega$ ist wieder ein thermisch an die Umgebung gekoppeltes System, in dem wieder F minimiert wird. Es gilt also (3.21) auf allen $\omega \subset \Omega$:

$$\begin{aligned} & \int_{\omega} \sum_i \{X_i p_{\alpha_i} - \operatorname{div} \mathbf{J}_{\alpha_i} X_i\} d\mathbf{x} \\ &= \sum_i \left\{ \int_{\omega} X_i p_{\alpha_i} d\mathbf{x} + \int_{\omega} \nabla X_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i} d\mathbf{x} - \int_{\partial\omega} X_i \mathbf{J}_{\alpha_i} da \right\} \leq 0 \quad \text{für alle } \alpha_i \in Y(\omega). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Diese Ungleichung muss auch erfüllt sein, wenn das Integral über die Oberfläche des Teilgebiets verschwindet. Zu jedem α mit existierendem Randintegral konstruiert man auch bei nichtverschwindendem $\nabla \alpha$ eine solche Funktion, indem man zum Beispiel die Absolutwerte von α um entsprechende Konstanten variiert⁶. O.B.d.A.

$$\int_{\omega} p_P d\mathbf{x} = \int_{\omega} \sum_i \{X_i p_{\alpha_i} + \nabla X_i \cdot \mathbf{J}_{\alpha_i}\} d\mathbf{x} \leq 0 \quad \text{für alle } \omega \subset \Omega$$

⁵Die ist ein Punkt der Argumentation, der nicht immer unproblematisch sein muss: Teilgebiete sind an die Umgebung durch alle betrachteten Flüsse gekoppelt, nach außen hin kann die Kopplung weniger Größen umfassen.

⁶Offensichtlich gibt es $c_i \in \mathbb{R}$, so dass $\int_{\partial\omega} (X_i)_i (\mathbf{J}_{\alpha_i})_i da = \int_{\partial\omega} \mathbb{G}(\alpha_i + c_i)_i (\mathbf{J}_{\alpha_i})_i da = 0$ ist. Die Konstante beeinflusst die Flüsse nicht.

muss also für alle thermodynamischen Potentiale, für die das Gebiet nach außen genauso gekoppelt ist wie Teilgebiete an das Gebiet, und für bestimmte α gelten. Die Gültigkeit für alle $\alpha_i \in Y(\omega)$ ist dafür hinreichend. Dies ist eine analoge Aussage zu (3.35) für die Entropie, letztere gilt allerdings aus physikalischen Gründen notwendig für alle $\alpha_i \in Y(\omega)$.

Einsetzen der Flüsse (3.18) für isotrope Systeme mit der Matrixdarstellung für ihre Koeffizienten zeigt, dass

$$\langle \nabla_{(\varphi, \psi)} S, \mathbb{M} \nabla_{(\varphi, \psi)} S \rangle_{Y(\omega)} + \langle \nabla \nabla_{(\varphi, \psi)} S, \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\varphi, \psi)} S) \rangle_{Y(\omega)} \geq 0$$

für alle $(\varphi, \psi) \in Y(\omega)$ (3.37)

mit $\langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle_{Y(\Omega)} := \sum_i^{n+m} \langle a_i, b_i \rangle_{L_2(\Omega)}$ zu prüfen ist. Da dies auf allen Teilmengen gelten muss, muss

$$\langle \nabla_{(\varphi, \psi)} S, \mathbb{M} \nabla_{(\varphi, \psi)} S \rangle_{\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n} + \langle \nabla \nabla_{(\varphi, \psi)} S, \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\varphi, \psi)} S) \rangle_{\mathbb{R}^m \times \mathbb{R}^m} \geq 0 \quad (3.38)$$

fast überall in Ω gelten. Dies gilt für alle $(\varphi, \psi) \in Y$, wenn \mathbb{M} und $\overline{\mathbb{M}}$ positiv definite oder semi-definite Matrizen sind. Die Definitheit von \mathbb{M} ist auch notwendig, da die thermodynamischen Kräfte ohne Gradienten existieren können. Die Definitheit von $\overline{\mathbb{M}}$ ist sinnvoll, da umgekehrt thermodynamischen Kräfte, für die die linke Bilinearform klein ist, große Gradienten besitzen können, also auch der zweite Summand für alle α größer oder gleich Null sein sollte.

Ist die freie Energie oder ähnliches das betrachtete Potential, so wählen wir für die Flüsse und Produktionen

$$p_{\alpha_i} = - \sum_j L_{ij} X_j \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_{\alpha_i} = - \sum_j \overline{L}_{ij} \nabla X_j. \quad (3.39)$$

Dann lautet das Analogon zu (3.37) wie eben angedeutet

$$- \langle \nabla_{(\varphi, \psi)} F, \mathbb{M} \nabla_{(\varphi, \psi)} F \rangle_{Y(\omega)} - \langle \nabla \nabla_{(\varphi, \psi)} F, \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\varphi, \psi)} F) \rangle_{Y(\omega)} \leq 0$$

für alle $(\varphi, \psi) \in Y(\omega)$ (3.40)

und ist hinreichend für Potentialminimierung, und positive Semidefinitheit von \mathbb{M} und $\overline{\mathbb{M}}$ ist zur Erfüllung von (3.37) für allgemeine Potentiale hinreichend.

Bemerkung 3.5. Die Aufspaltung der Produktion (3.22) nach Tensorordnung und Einsetzen der Flüsse nach dem Curie'schen Prinzip 3.4 liefert die Darstellung

$$\dot{s}_p = \sum_i \left\{ X_i \sum_j L_{ij}^{X,p} X_j + \mathbf{X}_i \sum_j L_{ij}^{\mathbf{X},\mathbf{J}} \mathbf{X}_j + \mathbb{X}_i^{\text{osym}} \sum_j L_{ij}^{\mathbb{X}^{\text{osym}}, \mathbb{J}^{\text{osym}}} \mathbb{X}_j^{\text{osym}} + \mathbb{X}_i^{\text{skew}} \sum_j L_{ij}^{X^{\text{skew}}, J^{\text{skew}}} \mathbb{X}_j^{\text{skew}} \right\}. \quad (3.41)$$

Das heißt, dass alle Koeffizienten $L_{ij}^{(1)}$, $L_{ij}^{(l)}$ usw. positiv definite oder semidefinite Matrizen bilden müssen.

Wir halten fest:

Folgerung 3.6. Damit die Entwicklung eines isotropen Systems Maximierung oder Minimierung eines Potentials bedeutet, ist es hinreichend, dass die Mobilitätsmatrizen \mathbb{M} und $\overline{\mathbb{M}}$ positiv definit oder positiv semidefinit sind.

Der zweite Hauptsatz wird dann bei Betrachtung der Entropie erfüllt, bei Minimierung der freien Energiedichte ebenfalls nach Konstruktion dieser, siehe Bemerkung 2.9. Ein weiteres Nachrechnen der Positivität der Entropieproduktion spezieller Modelle ist redundant, wenn sie wie geschildert konstruiert sind.

3.4 Randbedingungen

Indem man Ausdrücke für Fluss und Produktion in den Bilanzgleichungen (3.1) gefunden hat, stehen punktweise gültige Gleichungen zur Verfügung. Die Ausdrücke für Fluss und Produktion maximieren die Entropie des betrachteten Systems oder die globale Entropie, wenn sie aus der freien Energie gewonnen wurden. Ersteres ist *im Allgemeinen* nur sinnvoll, wenn das betrachtete System auch isoliert ist, bei letzterem darf das System thermisch gekoppelt sein, muss aber bezüglich anderer Feldgrößen isoliert sein. Für die Randbedingungen an die Flüsse heißt ersteres, dass $\mathbf{J}_e \cdot \mathbf{n} = 0$ auf ganz $\partial\Omega$ sein muss, Kopplung an ein sehr großes Reservoir bedeutet $\mathbf{J}_e \cdot \mathbf{n} \sim T - T_{ext}$ auf einer Teilmenge von $\partial\Omega$.

Man kann sich überlegen, dass die Gleichungen aus der Maximierung der Entropie auch auf einem gekoppelten System gelten und die aus Minimierung der freien Energie auch auf einem adiabaten System, wenn der globalen Energieerhaltung und globalen Entropiemaximierung durch geeignete Randbedingungen Rechnung getragen wird:

Offensichtlich wird die freie Energie auch auf einem adiabaten Gebiet maximal, siehe Bemerkung 2.9. Alternativ zeigt folgende Argumentation, dass die Bilanzgleichungen insbesondere auf jedem Teilgebiet des betrachteten Systems gelten: Jedes isolierte System lässt sich stets in kleine Teilgebiete $\omega \subset \Omega$ zerlegen, für welche der Rest des Gebietes ein Reservoir darstellt. Gleichungen aus der Minimierung der freien Energie sind also aus diesem Grunde auf jedem Teilgebiet gültig. Dem adiabaten Abschluss des Gebiets muss dann durch passende Randbedingungen des betrachteten Teilgebietes Geltung verschafft werden. Dies können zum Beispiel symmetrische Randbedingungen sein, um ein repräsentatives Volumenelement eines adiabaten Systems zu modellieren. Sie sagen dann aus, dass in jedem Volumenelement das Gleiche passiert.

Ein gekoppeltes System wird stets von einem System umfasst, welches annähernd adiabatisch ist, zum Beispiel die Erde oder das eben beschriebene Volumenelement. Aus Entropiemaximierung gewonnene Gleichungen sollten demnach auch im gekoppelten System gültig sein, solange die Randbedingungen korrekt gewählt sind.

Bemerkung 3.7. Die Bedeutung der Potentiale für an die Umgebung gekoppelte Systeme wie der freien Energie liegt darin, dass die Randbedingungen keine Reaktion der Umgebung auf das System zu berücksichtigen brauchen. Die Verwendung der freien Energie erlaubt es beispielsweise, Kühlung des Gebietes durch feste Temperaturwerte ohne Betrachtung eines Kühlmittels zu beschreiben.

3.5 Entropiemaximierung für nicht-isotrope Systeme

Der Funktionenraum der Dichten sei wieder mit

$$Y = (H^1([0, T]; L^2(\Omega)) \cap L^2([0, T]; H^2(\Omega)))^{n+m}$$

bezeichnet. Ist das System nicht isotrop, so ist nach Einsetzen der Flüsse nach (3.19) in (3.22)

$$\langle \nabla_{(\varphi, \psi)} S, \mathbb{M} \nabla_{(\varphi, \psi)} S \rangle_{\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N} + \langle \nabla \nabla_{(\varphi, \psi)} S, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla (-\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X}) \} \rangle_{\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N} \geq 0$$

fast überall in Ω , für alle (φ, ψ) . (3.42)

Der erste Summand ist positiv, wenn \mathbb{M} fast überall positiv (semi-)definit ist. Wieder wird, aus dem gleichen Grund wie für das isotrope System, Positivität auch des zweiten Summanden gefordert:

$$\langle \nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla (-\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X}) \} \rangle_{\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N} \geq 0 \quad \text{fast überall in } \Omega, \quad \text{für alle } (\varphi, \psi). \quad (3.43)$$

Da Existenz und Differenzierbarkeit des Gradienten in fast allen $\mathbf{x}_0 \in \Omega$ vorausgesetzt ist, ist dies durch Betrachten des Differenzenquotienten äquivalent zur Aussage

$$\begin{aligned} &\text{für alle } \mathbf{x}_0 \in \Omega \quad \text{gibt es ein } B_\varepsilon(\mathbf{x}_0) : \quad \text{für alle } \mathbf{x} \in B_\varepsilon(\mathbf{x}_0) \\ &\langle \mathbf{X}(\mathbf{x}) - \mathbf{X}(\mathbf{x}_0), (\overline{M}_{ik}) \{ -(\mathbb{G}^{-1}(\mathbf{x})\mathbf{X}(\mathbf{x}) - \mathbb{G}^{-1}(\mathbf{x}_0)\mathbf{X}(\mathbf{x}_0)) \} \rangle_{\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N} \geq 0 \\ &\text{fast überall in } B_\varepsilon(\mathbf{x}_0), \quad \text{für alle } \mathbf{X}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Mit dieser Bilinearform wird der Operator

$$\begin{aligned} \widetilde{M} : (\Omega \times Y) &\mapsto (\Omega \times Y) \\ (\mathbf{x}, \mathbf{f}) &\mapsto (0, -(\overline{M}_{ik}) \mathbb{G}^{-1}(\mathbf{x})\mathbf{f}(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (3.45)$$

definiert. Dann gilt für $\widetilde{M}(\mathbf{x}, \mathbf{X})$

$$\begin{aligned} &\text{für alle } \mathbf{x}_0 \in \Omega \quad \text{gibt es ein } B_\varepsilon(\mathbf{x}_0) : \quad \text{für alle } \mathbf{x} \in B_\varepsilon(\mathbf{x}_0) \\ &\langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0, \mathbf{X}(\mathbf{x}) - \mathbf{X}(\mathbf{x}_0)), (0, -(\overline{M}_{ik}) (\mathbb{G}^{-1}(\mathbf{x})\mathbf{X}(\mathbf{x}) - \mathbb{G}^{-1}(\mathbf{x}_0)\mathbf{X}(\mathbf{x}_0))) \rangle \geq 0 \\ &\text{fast überall in } B_\varepsilon(\mathbf{x}_0), \quad \text{für alle } \mathbf{X} \end{aligned} \quad (3.46)$$

genau dann, wenn (3.44) gilt. Dies bedeutet: Alle $\mathbf{x}_0 \in \Omega$ besitzen eine Umgebung, in der \widetilde{M} fast überall *monoton* ist, und ist Ω zusammenhängend, folgt daraus die Monotonie von \widetilde{M} . Leider ist diese Monotonie nicht ohne Weiteres nachprüfbar.

3.5.1 Positivitätskriterien und Ausblick

Unter Verwendung der Beziehungen (3.13)

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \nabla \mathbf{X} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} (\mathbb{G}) & 0 \\ (\nabla \mathbb{G}) & (\mathbb{G}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha \\ \nabla \alpha \end{pmatrix}$$

und deren Umkehrungen und Gradienten wird der die Dissipation darstellende Ausdruck umgebaut.

Zuerst wird die Forderung (3.43)

$$\begin{aligned} \langle \nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla (-\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X}) \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \\ = \langle -\nabla (\mathbb{G} \alpha), (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \geq 0 \quad \forall \alpha \in (Y^0)^{n+m}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

gleichzeitig wurde sie auf das Skalarprodukt im L^2 abgeschwächt. Dies ist

$$\langle -\nabla \mathbb{G} \alpha, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} + \langle -\mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \geq 0 \quad \forall \alpha \in (Y^0)^{n+m},$$

und der rechte Summand ist genau dann größer Null für alle $\alpha \in (Y^0)^{n+m}$, wenn $-(\overline{M}_{ik})\mathbb{G}^{-1}$ positiv definit ist. Der linke Summand kann mit der Poincare-Ungleichung wie folgt abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} - \left| \langle -\nabla \mathbb{G} \alpha, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \right| &\geq - \|\nabla \mathbb{G} (\overline{M}_{ik})\|_\infty \|\alpha\|_{L^2} \|\nabla \alpha\|_{L^2} \\ &\geq - \|\nabla \mathbb{G} (\overline{M}_{ik})\|_\infty c_P \|\nabla \alpha\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

Dabei ist vorauszusetzen, dass jedes α_i in einem Punkt $\mathbf{x} \in \Omega$ verschwindet. Der rechte Summand ist unter genannter Definitheit koerzitiv und damit nach unten beschränkt:

$$\langle -\mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \geq c_{\text{koerz}} \|\nabla \alpha\|_{L_0^2(\Omega)}.$$

Damit ist

$$\langle -\nabla (\mathbb{G} \alpha), (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla \alpha \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \geq (c_{\text{koerz}} - c_P \|\nabla \mathbb{G}\|_\infty) \|\nabla \alpha\|_{L^2}^2. \quad (3.48)$$

Das Modell ist also unter den genannten Voraussetzungen thermodynamisch konsistent, wenn zusätzlich die Beschränktheit des räumlichen Gradienten der zweiten Funktionalableitungen gegeben ist. Dies lässt sich zumindest a posteriori eventuell prüfen.

Als Ausblick sei hier dargestellt, wie man den Dissipationsterm weiter in sicher positive und negative Anteile zerlegen kann:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \mathbf{X}, \mathbf{J}_\alpha \rangle &= \langle \nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \nabla \alpha \rangle_{L_0^2(\Omega)} = \langle \nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \{ \nabla (-\mathbb{G}^{-1} \mathbf{X}) \} \rangle_{L_0^2(\Omega)} \\ &= \langle \nabla \mathbf{X}, -(\overline{M}_{ik}) \nabla \mathbb{G}^{-1} \mathbf{X} \rangle_{L_0^2(\Omega)} + \underbrace{\langle \nabla \mathbf{X}, -(\overline{M}_{ik}) \mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{=: II \geq 0, \quad \text{falls } -(\overline{M}_{ik})\mathbb{G}^{-1} \text{ pos. def}} \\ &= \langle -\nabla \mathbb{G} \alpha - \mathbb{G} \nabla \alpha, -(\overline{M}_{ik}) \nabla \mathbb{G}^{-1} (-\mathbb{G} \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I \\ &= \underbrace{\langle \nabla \mathbb{G} \alpha, (\overline{M}_{ik}) (+\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbb{G} \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{=: III \leq 0, \quad \text{falls } -(\overline{M}_{ik})\mathbb{G}^{-1} \text{ pos. def}} + \langle \mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (+\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbb{G} \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Aus der zweiten Blockzeile von (3.13) erzeugt man, zur Erinnerung dargestellt, durch Umstellen

$$\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbb{G} \alpha = -\nabla \alpha - \mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X},$$

was man im mittleren Summanden einsetzt:

$$\begin{aligned} II + \langle \mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (-\nabla \alpha - \mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X}) \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I \\ = II + \underbrace{\langle \mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (-\mathbb{G}^{-1} \mathbb{G} \nabla \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{=: III \geq 0, \quad \text{falls } -(\overline{M}_{ik})\mathbb{G}^{-1} \text{ pos. def}} + \langle \mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (-\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X}) \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I \\ = II + III + \langle \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (-\nabla \mathbf{X}) \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I \\ = II + III + \langle -\nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \nabla \alpha \rangle_{L_0^2(\Omega)} + I, \end{aligned} \quad (3.50)$$

wobei die letzten beiden Identitäten der Symmetrie der Matrizen und des Skalarproduktes geschuldet sind. Den letzten gefundenen Ausdruck findet man auch auf der linken Seite der Identitäten. Damit ist die Forderung $\langle \nabla \mathbf{X}, \mathbf{J}_\alpha \rangle \geq 0$ äquivalent zu

$$\begin{aligned}
0 &\leq \langle \nabla \mathbf{X}, (\overline{M}_{ik}) \nabla \alpha \rangle_{L_0^2(\Omega)} = \frac{1}{2} \{I + II + III\} \\
&= \underbrace{\langle \nabla \mathbf{X}, -(\overline{M}_{ik}) \mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbf{X} \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{\geq 0} + \underbrace{\langle \nabla \mathbb{G} \alpha, (\overline{M}_{ik}) (+\mathbb{G}^{-1} \nabla \mathbb{G} \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{\leq 0} \\
&\quad + \underbrace{\langle \mathbb{G} \nabla \alpha, (\overline{M}_{ik}) (-\mathbb{G}^{-1} \mathbb{G} \nabla \alpha) \rangle_{L_0^2(\Omega)}}_{\geq 0}.
\end{aligned} \tag{3.51}$$

3.6 Diskussion

Die Verwendung der Onsager-Relationen zur Beschreibung reiner Reaktionsprozesse ohne Flüsse ist unproblematisch.

3.6.1 Bedeutung räumlich konstanter Matrix der Bilinearform

Was bedeutet die räumliche Konstanz

$$\nabla_{\mathbf{x}} D^2 S(\varphi_{eq}, \psi_{eq}) = 0 \quad \text{fast überall auf } \Omega ? \tag{3.52}$$

Nach vorherigem Abschnitt ist sie notwendige Bedingung für die Isotropie eines Systems. Sie ist zum Beispiel gegeben, wenn die Gleichgewichtslösung $(\varphi_{eq}, \psi_{eq})$ konstant ist. Dies ist im Besonderen der Fall, wenn die Entropiedichte nur ein Maximum über allen erreichbaren (φ, ψ) besitzt. Dies trifft für eine große Klasse von Problemen zu. Für Probleme im Zusammenhang mit Phasenumwandlungen ist im Allgemeinen weder dieser Fall gegeben, noch kennt man überhaupt eine Gleichgewichtslösung. Damit ist eine Prüfung von (3.52) nicht möglich, und die Gültigkeit wohl auch nicht gegeben.

Woher rührt die große Verbreitung der Onsager-Relationen? Wie erwähnt bestehen für reine Reaktionsprobleme und eine Vielzahl weiterer Probleme keine Einwände gegen ihre Verwendung. Diese bestehen nur bei Entropiedichten mit mehreren lokalen Maxima in (φ, ψ) .

Möglicherweise ist es so, dass schlicht die Ergebnisse bei Verwendung der Onsager-Relationen für die meisten Probleme stimmen. Das mittels konstanter \mathbb{G} approximiertes System besteht aus isotropen Gleichungen, es stellt also eine isotrope Approximation eines anisotropen Modells dar. Die durch diese Gleichungen gesteuerten Größen maximieren die Entropie des Systems, wie in Abschnitt 3.3.1 dargestellt. Die vollständigen Entwicklungsgleichungen maximieren aber das gleiche Entropiefunktional, vorausgesetzt, dass die Monotonie des in (3.45) definierten Operators \widetilde{M} gegeben ist. Das bedeutet, dass $(\varphi_{eq}, \psi_{eq})$ bei beiden Betrachtungsweisen gleich sind, nur die Lösungen einen unterschiedlichen Verlauf dorthin nehmen.

3.7 Zusammenfassung

Wie in 2.2.2 betrachten wir ein Modell für ein physikalisches System dann als thermodynamisch konsistent, wenn sich Dichten der freien Energie beziehungsweise Gibbs'schen freien

Energie und dazu konsistente Entropiedichte gemäß $s = -\partial_T f$ (2.30) und innere Energiedichte mit $\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}$ (2.21) sowie $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}p$ (siehe C.6.5) und $\frac{\partial(\rho s)}{\partial c_i} = -\frac{1}{T}\tilde{\mu}_i$ (2.38) benennen lassen und dazu $e = f + Ts$ (2.27) gilt. Ein Modell muss gleichermaßen zur Lösung von Aufgabe (2.7) und (2.28) geeignet sein.

Als in der Nähe des Gleichgewichts (*engl: near equilibrium thermodynamics*) betrachtet man Systeme, welche Zustände nahe ihres thermodynamischen Gleichgewichts innehaben und sich diesem durch *verallgemeinerte Flüsse* ihrer Zustandsgrößen annähern. Diese Flüsse gehen in die zeitlichen Entwicklungsgleichungen (3.1) und (3.2) ein. Sie sind von treibenden Kräften verursacht:

1. Alle verallgemeinerten Flüsse \mathbf{J}_i des Systems können als Linearkombinationen der thermodynamischen Kräfte X_i dargestellt werden.
2. In isotropen Systemen wirken thermodynamische Kräfte nur auf Flüsse gleicher Tensorordnung. Alle Koeffizienten der Linearkombinationen sind Skalare.
3. Sind die Größen des Systems unabhängig, dann sind die Koeffizienten symmetrisch: Dies ist als *Onsager reciprocal relations* bekannt.

Erlaubt ein Modell die beschriebene Formulierung der drei Energiegrößen und werden seine Entwicklungsgleichungen gemäß (3.24) bzw. (3.34) mit positiv definitem \mathbb{M} aus der Entropie gewonnen, so ist das Modell nach Abschnitt 3.3.1 automatisch thermodynamisch konsistent und die Entwicklung gehorcht dem ersten und zweiten Hauptsatz (Satz 1 beziehungsweise Satz 2).

Berechnungen der Entropiezunahme aus den Entwicklungsgleichungen, z.B. [GNS05], S.38, sind nur notwendig, wenn den genannten Konsistenzvoraussetzungen keine Beachtung geschenkt wurde, sonst sind sie lediglich eine rechnerische Gegenprobe der Konsistenz mit dem 2. Hauptsatz.

3.7.1 Beispiel: Wärmeleitungsgleichung

Die Wärmeleitungsgleichung gewinnt man aus (3.18) für die innere Energie mit der Entropie als zu maximierendes Potential:

$$\partial_t(\rho e) = -\operatorname{div} L_{11}\mathbf{j}_e = -\operatorname{div} L_{11}\nabla_x \frac{\partial(\rho s)}{\partial e}, \quad (3.53)$$

was mit $\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}$

$$\partial_t(\rho e) = -\operatorname{div} L_{11}\nabla_x \frac{1}{T} \quad (3.54)$$

ist. Der temperaturabhängige Anteil der inneren Energiedichte eines Gases wird oft (kalorische Gleichung) mit

$$\rho e = c_V T \quad (3.55)$$

angegeben. Die Entwicklungsgleichung ist in diesem Falle

$$\partial_t c_V T = -\operatorname{div} L_{11}\nabla_x \frac{1}{T}. \quad (3.56)$$

Die zur inneren Energiedichte passende Entropiedichte ist

$$\left. \begin{array}{l} \partial_e s = \frac{1}{T} \\ \rho e = c_V T \end{array} \right\} \Rightarrow \rho s = c_V \ln(c_V T), \quad (3.57)$$

wobei mögliche Konstanten weggelassen wurden, und die freie Energiedichte muss

$$\rho f = \rho(e - Ts) = -c_V T (\ln(c_V T) - 1) \quad (3.58)$$

sein. Es gilt dann auch $s = -\partial_T f$.

Soll das System durch vorgegebene Außentemperatur gesteuert sein, ist die freie Energie die Größe, welche minimal wird (2.2.1). Dann sollte

$$\partial_t(\rho e) = -\operatorname{div} \mathbf{J}_e = -\operatorname{div} \left(-L_{ee} \nabla_x \frac{\partial f}{\partial e} \right), \quad (3.59)$$

die Entwicklungsgleichung liefern. Es ist

$$\nabla_x \frac{\partial f}{\partial e} = \nabla_x (-\ln(c_V T)) = -\frac{1}{c_V T} c_V \nabla_x T, \quad (3.60)$$

damit ist die vorherige Entwicklungsgleichung für die Temperatur mit der aus der Entropiemaximierung gewonnenen identisch. Mit

$$\operatorname{div} \left(L_{ee} \frac{1}{T} \nabla_x T \right) = \operatorname{div} (k \nabla_x T) \quad (3.61)$$

kann man die Temperaturgleichung auf die gebräuchliche, in kleineren Temperaturintervallen gültige Form bringen.

Fasst man die Entropie nach Gleichung (3.57) als eine Boltzmann-Entropie $S = k \ln g(N, E)$ nach Definition C.9 auf, so ist $g(e, n) = (c_V T)^{\frac{c_V}{k_B}}$ die Anzahl der Mikro-Möglichkeiten, die Gleichgewichtsverteilung der Wärmeenergie im System (Einheitsvolumen) zu realisieren. Damit kann die Temperatur alternativ zu C.10 definiert werden:

Bemerkung 3.8. Die Temperatur kann unter obigen Voraussetzungen als die Größe

$$T = g(e, n)^{-\frac{c_V(n)}{k_B}} / c_V(n) \quad (3.62)$$

definiert werden.

Bemerkung 3.9. Die Modellierung $\rho e = c_V T$ statt der Formulierung für nichtkonstante Wärmekapazität $\rho e = \int_0^{T_1} c_V dT$ ist verbreitet, kann aber nicht in allen Temperaturintervallen als realistisch angesehen werden. Insbesondere ist für Feststoffe bei Außendruck $\rho e = \int_0^{T_1} c_p dT$ mit bezüglich der Temperatur nicht konstantem c_p . Man findet in [Aut03], dass die Wärmekapazität von niedriglegierten Stählen sich im Temperaturintervall von 0 bis 700 °C von 460 J/kgK² verdoppelt und bis zur Austenit-Umwandlungstemperatur noch weiter ansteigt. Die Autoren bestätigen annähernd experimentell das in [Ric83] vorgestellte Ergebnis, dass die Wärmekapazität unterhalb der Austenit-Umwandlungstemperatur durch ein Polynom dritten Grades in T approximiert werden kann. Der Koeffizient zum Monom ersten Grades ist etwa 1 J/kgK² groß, die folgenden Koeffizienten sind klein genug, dass die Monotonie erhalten bleibt. Es entsteht der Eindruck, dass bei dortigen Untersuchungen die latente Wärme der

Umwandlung mitgemessen wurde: Der dort dargestellte starke Anstieg der Wärmekapazität um die Umwandlungstemperatur deutet darauf hin, und in einer späteren Untersuchung [ADF⁺08b] findet sich dieser Anstieg nicht mehr.

Kurzer Sinn dieser Betrachtung ist, dass eine Formulierung der inneren Energie in Metallen durch $\rho e = \int_0^{T_1} c_p(T) dT$ nötig ist und dass man auch dazu eine Entropie findet. Diese ist

$$\rho s = c_p \ln(T) = c_p(\ln(c_p T) - \ln(c_p)). \quad (3.63)$$

Es ist

$$\frac{\partial \ln T}{\partial \rho e} = \frac{1}{T} \frac{T}{\partial \rho e}.$$

Mit Hilfe der reellen Analysis wird $\frac{\partial T}{\partial \int_0^{T_1} c_p(T) dT}$ berechnet: Es ist zu $I : x \mapsto \int_{x_0}^x f(\xi) d\xi$ die Ableitung $I' = f(x)$, die Umkehrabbildung ist

$$I^{-1} : \int_{x_0}^x f(\xi) d\xi \mapsto x$$

und der Umkehrsatz lautet: Ist $g : x \mapsto y = g(x)$ in einem Intervall differenzierbar und streng monoton, dann ist $\partial_y g^{-1}(y) = \frac{1}{(\partial_x f)(g^{-1}(y))}$. Also ist

$$\frac{\partial T}{\partial \int_0^{T_1} c_p(T) dT} = \frac{1}{c_p}$$

und damit $\partial_e s = c_p \frac{1}{T} \frac{1}{c_p} = \frac{1}{T}$. Auch ein Zusammenhang zum statistischen Gewicht kann man herstellen.

Die freie Energiedichte ist $\rho f = \rho(e - Ts) = \int_0^{T_1} c_p(T) dT - T c_p \ln(T)$. Mit

$$\partial_T f = c_p - c_p \ln(T) - c_p T \frac{1}{T} \quad (3.64)$$

ist $s = -\partial_T f$ erfüllt. Der Fluss wird mit

$$\frac{\partial f}{\partial e} = 1 - \frac{\partial T}{\partial e} c_p \ln(T) - T \frac{\partial s}{\partial e} = -\frac{1}{c_p} c_p \ln(T) \quad (3.65)$$

zu

$$\mathbf{J}_e = (-L_{ee} \nabla_x (-\ln(T))) = \left(L_{ee} \frac{1}{T} \nabla_x T \right). \quad (3.66)$$

Wie bei konstanter Wärmekapazität kann man dies durch entsprechende Wahl des Onsager-Koeffizienten in die Form der gängigen Wärmeleitungsgleichung bringen.

3.8 Einige kontinuumsmechanische Balancen

Hier werden einige Balancen vorgestellt, die Ergebnisse der Kontinuumsmechanik sind. Ein phänomenologisch sinnvolles Modell muss diese Balancen aus Onsager-Beziehungen liefern.

Wieder bezeichne Ω einen materiellen Körper, der unter der Wirkung von Kräften die Bewegung Φ vollführt. In jedem Punkt ist der Cauchyschen Spannungstensor $\mathbb{T}(\Phi(x, t))$ und Spannungsvektoren \mathbf{t} mit $\mathbf{t} = \mathbb{T}\mathbf{n}$ definiert (siehe 2.2.1).

Das Material des Körpers sei homogen elastisch, d.h. die Spannungen seien durch die Antwortfunktion

$$\mathbb{T}(\Phi(\mathbf{x}, t)) = \widehat{\mathbb{T}}(\mathbb{F}(\mathbf{x}, t)) = \widehat{\mathbb{T}}(\nabla\Phi(\mathbf{x}, t)) \quad (3.67)$$

gegeben, und diese sei wie dargestellt eine Funktion des Deformationsgradienten. Der Deformationsgradient sei hier ausschliesslich Folge von Kräften im und am Körper zum Zeitpunkt t .

Das Kräftegleichgewicht: Das Axiom des Kräftegleichgewichts nimmt im kontinuumsmechanischen Kontext folgende Form an:

Satz 3.10 (Cauchy'sches Bewegungsgesetz). *In jedem Punkt eines Körpers gilt das Gleichgewicht der linearen Momente*

$$\operatorname{div} \mathbb{T} + \rho \mathbf{b} = \rho \mathbf{a} \quad (3.68)$$

mit den Massenkräften \mathbf{b} und der Beschleunigung \mathbf{a} .

Eine Herleitung dieses Gesetzes aus physikalischen Betrachtungen findet sich in [Ber05], Abschnitt 3.4. Ein Bezug zu den Onsager-Beziehungen wird im Anhang B.3 hergestellt. Dort wird gezeigt, dass das Bewegungsgesetz äquivalent zur lokalen Erhaltung mechanischer Energie ist.

Das Gleichgewicht des Drehimpulses: Das Axiom des Gleichgewichts des Drehimpulses soll hier nicht erläutert werden. Es hat die wesentliche Konsequenz, dass der Cauchy'sche Spannungstensor symmetrisch ist.

Multiplikation mit dem Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} , Integration über das Gebiet und eine Anwendung des Satzes von Gauss liefern die

Satz 3.11 (Leistungsbilanz). *Mit dem Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} einer Bewegung muss gelten*

$$\int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} da + \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dm = \int_{\Omega} \frac{1}{\rho} \mathbb{T} \cdot \nabla \mathbf{v} dm + \frac{1}{2} d_t \int_{\Omega} \mathbf{v}^2 dm. \quad (3.69)$$

Mit den Bezeichnungen aus der Definition 2.6, nach der $K := \frac{1}{2} \int_{\Omega} \mathbf{v}^2 dm$ die kinetische Energie eines Körpers, $L_e := \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} da + \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dm$ die externe mechanische Leistung und $L := \int_{\Omega} \frac{1}{\rho} \mathbb{T} \cdot \mathbb{L} dm$ die Spannungsantwortleistung ist, hat der Satz die Form

Satz 3.12 (Makroskopische Leistungsbilanz). *Für einen Körper gilt*

$$L_e = L + \dot{K}. \quad (3.70)$$

Bemerkung 3.13. Größen der Bewegung eines Körpers können in einen Anteil, der bei Abstellen der Massen- und äusseren Kräfte rückwärts durchlaufen wird, und in einen Anteil, der von diesen Kräften unabhängig ist, aufgespalten werden. Man spaltet zum Beispiel den Cauchy-Green'schen Verzerrungstensor in

$$\mathbb{E}_{elast} = \mathbb{E} - \mathbb{E}_{inel}, \quad (3.71)$$

mit anderen Größen verfährt man analog.

- Der Tensor \mathbb{E}_{elast} ist allein durch zum Zeitpunkt t herrschende Spannungen über ein Elastizitätsgesetz bestimmt und nur von der Vergangenheit abhängig, wenn die Spannungen von dieser abhängig sind.
- Der Tensor \mathbb{E}_{inel} ist *nicht* von zum Zeitpunkt t herrschenden Spannungen abhängig. Er umfaßt zum Beispiel thermische und phasenbedingte Dehnungen. Auch können Spannungswirkungen in der Vergangenheit Beiträge liefern, in welchem Falle man das Modell als *mit Plastizität* bezeichnet.
Bezüglich der Spannungen zum Zeitpunkt t ist er konstant. Er kann als Verzerrung eines Teilgebietes unter Annahme mechanisch freien Randes angesehen werden.
- $\mathbb{E} = \mathbb{E}_{elast} + \mathbb{E}_{inel}$ ist der gesamte beobachtbare Verzerrungstensor.

Integration der Spannungsantwortleistung über die Zeit von Beginn der Deformation an liefert die Energie, die die Bewegung gegen die Spannungen aufwenden muss. Wie eben dargestellt kann man auch den Geschwindigkeitsgradienten in einen elastischen und inelastischen Teil aufspalten. Man erhält dann die Energien

$$\begin{aligned}
 E_{elast} &= \int_0^t L_{elast} dt = \int_0^t \int_{\Omega} \mathbb{T} \cdot \mathbb{L}_{elast} dx dt = \int_{\Omega} \int_0^t \mathbb{T} \cdot \nabla \dot{u}_{elast} dt dx = \int_{\Omega} \mathbb{T} \cdot \nabla u_{elast} dx, \\
 E_{dissip} &= \int_0^t L_{inel} dt = \int_0^t \int_{\Omega} \mathbb{T} \cdot \mathbb{L}_{inel} dx dt = \int_{\Omega} \int_0^t \mathbb{T} \cdot \nabla \dot{u}_{inel} dt dx = \int_{\Omega} \mathbb{T} \cdot \nabla u_{inel} dx.
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Der Anteil an Bewegung, den das Material aufgrund seiner Elastizität rückwärts ablaufen lassen kann, liefert den elastischen Anteil der inneren Energie. Der Anteil, der nicht wiederzugewinnen ist, ist die dissipierte Energie. Die letzte Identität setzt voraus, dass keine explizite Abhängigkeit der Spannung von der Zeit vorliegt, was bei elastischem Verhalten bei konstanten Materialeigenschaften der Fall ist.

Dies ist äquivalent zu

$$\mathbb{T} = \frac{\partial(\rho e_{elast})}{\partial \nabla u_{elast}} = \frac{\partial(\rho e_{elast})}{\partial \mathbb{F}_{elast}} \tag{3.73}$$

wegen $\mathbb{F} = id + \nabla u$. Diese Eigenschaft bedeutet ([Cia88], Kap. 4) die Hyperelastizität des Materials: Ein Material heißt *hyperelastisch*, wenn es eine Dichtefunktion der elastischen Energie (*stored energy function*) mit (3.73) gibt.

Die bekannteste Form der Hyperelastizität ist die als

Hooke'sches Gesetz bekannte linearisierte Antwortfunktion

$$\mathbb{T} = \mathbb{C} \mathbb{E}_{elast} \tag{3.74}$$

gegebene elastische Energiedichtefunktion

$$\rho e_{elast} = \frac{1}{2} \mathbb{T} \cdot \mathbb{E}_{elast} = \frac{1}{2} \mathbb{E}_{elast} \mathbb{C} \cdot \mathbb{E}_{elast}. \tag{3.75}$$

Enthalten Verzerrungen Anteile aus thermischen oder phasenbedingten Dehnungen oder als Folge von Kräften der Vergangenheit, sogenannte plastische Verformungen, so sind diese also

von den Gesamtverzerrungen zu subtrahieren, bevor man Gesetze der Elastizität wie das Hooke'sche Gesetz anwendet. Das bedeutet die Verwendung in der Form

$$\mathbb{T} = \mathbb{C}(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{inel}). \quad (3.76)$$

Die inelastischen Verzerrungen \mathbb{E}_{inel} lassen sich in der Regel explizit aus anderen Systemgrößen berechnen.

Es gilt auch $\frac{1}{2}\mathbb{E}\mathbb{C} \cdot \mathbb{E} = \frac{1}{2}(\mathbb{F} - \mathbb{F}^{skew})\mathbb{C} \cdot (\mathbb{F} - \mathbb{F}^{skew}) = \frac{1}{2}\mathbb{F}\mathbb{C} \cdot \mathbb{F}$, da sich \mathbb{F} durch $\mathbb{F} = \mathbb{E} + \mathbb{F}^{skew}$ in einen symmetrischen und schiefsymmetrischen Anteil zerlegen lässt und das Skalarprodukt eines symmetrischen und eines schiefsymmetrischen Tensors verschwindet. Damit ist

$$\mathbb{T} = \frac{\partial(\rho e_{elast})}{\partial \mathbb{F}}. \quad (3.77)$$

Das Hooke'sche Gesetz gilt nur bei infinitesimal kleinen Verformungen. Bei solchen spielt die Art des betrachteten Spannungstensors keine Rolle, wir verwenden weiterhin die Bezeichnung \mathbb{T} .

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$Q + L_e = \dot{E} + \dot{K}. \quad (3.78)$$

wird durch Einsetzen von Satz 3.12 zu einer Darstellung, die von der Spannungsantwort abhängt:

$$Q + L = \dot{E}. \quad (3.79)$$

Wir setzen (2.16) und die kontinuumsmechanischen Darstellungen aus Definition 2.6 in den 1. Hauptsatz in der ersteren Fassung ein:

$$\begin{aligned} - \int_{\partial\Omega} \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{n} \, da + \int_{\Omega} f_Q \, dm + \int_{\partial\Omega} t \cdot \mathbf{v} \, da + \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \, dm &= \int_{\Omega} \dot{e} \, dm + \int_{\Omega} \mathbf{a} \mathbf{v} \, dm. \\ \Leftrightarrow \int_{\Omega} \dot{e} \, dm &= \int_{\Omega} (f_Q + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{a} \mathbf{v}) \, dm + \int_{\partial\Omega} (-\mathbf{J}_q + \mathbb{T} \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} \, da \\ \text{(Gauss)} \Leftrightarrow \int_{\Omega} \dot{e} \, dm &= \int_{\Omega} (f_Q + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{a} \mathbf{v}) \, dm + \int_{\Omega} \operatorname{div}(-\mathbf{J}_q + \mathbb{T} \mathbf{v}) \, dx. \end{aligned}$$

Es ist $\operatorname{div}(\mathbb{T} \mathbf{v}) = (\operatorname{div} \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \mathbb{T} \cdot \nabla \mathbf{v}$ und laut Cauchy'schem Bewegungsgesetz (3.10) $\operatorname{div} \mathbb{T} = \rho(\mathbf{a} - \mathbf{b})$. So erhält man den

Satz 3.14. *Die lokale Darstellung des ersten Hauptsatzes für Systeme ohne Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung lautet [Ber05]*

$$\rho \dot{e} = \rho f_Q - \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \mathbb{T} \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (3.80)$$

Bei Betrachtung der chemischen Energien kommt der Summand $\sum \mathbf{J}_k F_k$ hinzu ([GM84], Kap.II §4).

3.9 Entwicklungsgleichungen unter lokaler Erhaltung des Volumens

Da das Stoffvolumen in jedem Volumen einer Legierung erhalten bleiben muss (das Material soll ja nicht verschwinden), gilt z.B. bei Betrachtung der Diffusion aller N Bestandteile der Legierung

$$\dot{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i = \mathbf{0}, \quad (3.81)$$

wobei die Konzentrationen \mathbf{c} als Volumenanteile zu lesen sind (die Massenkonzentrationen gehen daraus jederzeit durch Multiplikation mit der jeweiligen Dichte hervor). Auch die Variablen eines Phasenfeldes sollen das Volumen an jedem Punkt ausfüllen, die Forderung der Volumenerhaltung ist nicht auf konservierte Größen beschränkt. Sei Ψ der Vektor der Variablen des Systems. Die Forderung heißt nun

$$\dot{\Psi} \cdot \mathbf{1} = \mathbf{0}. \quad (3.82)$$

Sie motiviert die folgende

Definition 3.15. Die Menge

$$\mathcal{G}^N := \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1) \longrightarrow \mathbb{R}^{N,+} \mid \sum_{i=1}^N \Psi_i = 1, \quad \Psi_i \geq 0 \forall i \right\} \quad (3.83)$$

heißt der *Gibbs'sche Simplex*. Mit

$$\mathcal{TG}^N := \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1) \longrightarrow \mathbb{R}^{N,+} \mid \sum_{i=1}^N \Psi_i = 0 \right\} \quad (3.84)$$

ist der Tangentialraum des Gibbs'schen Simplex bezeichnet. Man bezeichnet die Funktionen Ψ und ihre Bildmengen $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N : \sum_{i=1}^N \Psi_i = 1, \mathbf{x} \geq \mathbf{0}$ (beziehungsweise $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N : \sum_{i=1}^N \Psi_i = 0$) mit dem gleichen Begriff, Verwechslungsgefahr besteht i.A. nicht.

Die Modellierung von N Größen $\varphi : \Omega \longrightarrow \mathbb{R}^N$, in welche das Volumen über Ω zerfallen soll, $\varphi \cdot \mathbf{1} = 1$, drückt sich damit in der Forderung

$$\varphi \in \mathcal{G}^N \quad (3.85)$$

aus. Ableitung nach der Zeit zeigt

$$\dot{\varphi} \cdot \mathbf{1} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \dot{\varphi} \in \mathcal{TG}^N. \quad (3.86)$$

3.9.1 Lokale Erhaltung und Mobilitätsmatrix

Seien die Entwicklungsgleichungen von der Gestalt 3.33. Die Mobilitätsmatrix \mathbb{M} ist nach Onsagers Gesetzen symmetrisch, wenn die thermodynamischen Kräfte unabhängig sind, was bei Gültigkeit von 3.85 nicht der Fall ist. Dennoch lässt sich die Symmetrie von \mathbb{M} zeigen, siehe [Sti06], S.13, und [GM84, Kap.5, §3]. Es muss

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{\varphi} \cdot \mathbf{1} \\ &= (\mathbb{M} \nabla_{\Psi} P)^T \cdot \mathbf{1} = (\nabla_{\Psi} P)^T \cdot (\mathbb{M}^T \mathbf{1}) \end{aligned} \quad (3.87)$$

sein,

$$\mathbb{M}^T \mathbf{1} = \mathbf{0}$$

ist dafür hinreichend. Soll

$$(\nabla_{\Psi} P)^T \cdot (\mathbb{M}^T \mathbf{1}) = 0 \quad \text{für alle } \nabla_{\Psi} P$$

gelten, und diese Voraussetzung vermeidet wünschenswerterweise zusätzliche Einschränkungen des Modells, dann ist $\mathbb{M}^T \mathbf{1} = \mathbf{0}$ auch notwendig. Zum Beweis wähle

$$\nabla_{\Psi} P = \mathbf{e}_i \quad \Rightarrow \quad (\mathbb{M})_{i,\cdot} \cdot \mathbf{1} = 0.$$

Genauso erhält man für Entwicklungsgleichungen der Form (3.34)

$$\partial_t(\varphi, \psi) \cdot \mathbf{1} = \pm \mathbb{M} (\nabla_{(\varphi, \psi)} P) \cdot \mathbf{1} \mp (\nabla \cdot \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\varphi, \psi)} P)) \cdot \mathbf{1}, \quad (3.88)$$

dass die zusätzliche Eigenschaft $\overline{\mathbb{M}} \cdot \mathbf{1} = \mathbf{0}$ hinreichend ist.

Folgerung 3.16. Die Mobilitätsmatrizen \mathbb{M} und $\overline{\mathbb{M}}$ sind symmetrisch und haben deshalb beide ausschließlich reelle Eigenwerte und ein orthogonales System von Eigenvektoren. Sie besitzen den Kern $\mathbf{1}$ und müssen damit und wegen Folgerung 3.6 positiv semidefinit gewählt werden:

$$\begin{aligned} \mathbb{M} & \text{ symmetrisch} \\ \mathbb{M} \mathbf{1} & = \mathbf{0} \\ \langle \mathbf{x}, \mathbb{M} \mathbf{x} \rangle & \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^N. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Gleiches gilt für $\overline{\mathbb{M}}$.

3.9.2 Charakterisierung der Mobilitätsmatrix

Es soll eine Charakterisierung der Mobilitätsmatrix getroffen werden, die einfach ist und möglichst wenige Matrizen, die den Kriterien aus Folgerung 3.16 genügen, ausschließt.

Satz 3.17. *Eine symmetrische Matrix \mathbb{M} mit $\mathbb{M} \mathbf{1} = \mathbf{0}$, deren Komponenten außerdem $(m_{ii}) > 0$ und $(m_{ij}) \leq 0$ für $i \neq j$ erfüllen, ist positiv semidefinit.*

Beweis. Wegen $(m_{ii}) > 0$ und $(m_{ij}) < 0$ für $i \neq j$ gibt es eine Darstellung $\mathbb{M} = \mu \text{Id} + \tilde{\mathbb{M}}$ mit $\mu = \max_i(m_{ii}) > 0$ und einer negativen Matrix $\tilde{\mathbb{M}}$ mit vollem Rang. Ist $\tilde{\lambda}$ Eigenwert von $\tilde{\mathbb{M}}$ zum Eigenvektor $\tilde{\mathbf{v}}$, so ist $\lambda = \mu + \tilde{\lambda}$ Eigenwert von \mathbb{M} und $\tilde{\mathbf{v}}$ dazugehöriger Eigenvektor.

Der Satz von Perron-Frobenius A.1 und die dortige Bemerkung liefert, dass zum kleinsten Eigenwert $\tilde{\lambda}_N$ der negativen Matrix $\tilde{\mathbb{M}}$ ein Eigenvektor (der Perron-Vektor) $\tilde{\mathbf{v}}_N$ mit nur positiven Einträgen gehört, und dass dieser der einzige Eigenvektor mit dieser Eigenschaft ist. Nach Gesagtem ist dieser auch Eigenvektor von \mathbb{M} zum kleinsten Eigenwert $\lambda_N = \mu + \tilde{\lambda}_N$ von \mathbb{M} . Andererseits ist vorausgesetzt, dass $\mathbf{1}$ Eigenvektor von \mathbb{M} zum Eigenwert 0 ist. Da $\mathbf{1}$ Perron-Vektor ist, muss $\lambda_N = 0$ der kleinste Eigenwert von \mathbb{M} sein, womit die positive Semidefinitheit sichergestellt ist. \square

3.9.3 Weitere anzutreffende Realisierungen der lokalen Erhaltung des Volumens

Die einfache Minimierung von P bedeutet

$$\dot{\Psi}_i = -\mu_i \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \quad \text{meist } \mu_i = \mu \forall i, \quad \text{das heißt } \mathbb{M} = \mu \text{Id}. \quad (3.90)$$

In der Regel wählt man $\mu_i = \mu$ für alle μ , denn die Modellierung als Gradientenfluss erfordert es, dass (3.86) über die Gestaltung des Potentials P gewährleistet werden muss:

Gibbs'scher Simplex als Tal des Energiefunktionals

Der Versuch, Entwicklungsgleichungen wie in Gleichung (3.90) als ungewichteten Gradientenfluss von P , also durch die Minimierung über alle $\Psi \in \mathbb{R}^N$, zu gewinnen, schafft eine zusätzliche Anforderung: Damit die Lösung trotzdem in \mathcal{G} liegt, muss P so gestaltet sein, dass sie in allen Richtungen mit Anteilen orthogonal zum Gibbs'schen Simplex zunimmt, dass also ihr negativer Gradient immer auf \mathcal{G} zu zeigt. Mit dem Vektor $\mathbf{1} \in \mathbb{R}^N$, der die Eigenschaft $\mathbf{1} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \forall \mathbf{v} \in T\mathcal{G}$ hat, ist dies

$$\dot{\Psi} \cdot \mathbf{1} = -\mu \frac{\delta P}{\delta \Psi} \cdot \mathbf{1} = \begin{cases} > 0 & \text{für } \sum_{i=1}^N \Psi_i < 0 \\ = 0 & \text{für } \Psi \in \mathcal{G} \\ < 0 & \text{für } \sum_{i=1}^N \Psi_i > 0. \end{cases} \quad (3.91)$$

Die Energie \mathcal{G} hat also über der Menge \mathcal{G} ein Tal. Ein solches Modell wurde selbst entworfen, es ist in 6.2 beschrieben.

Die Realisierung der Talform ist eine nicht besonders einfache Zusatzanforderung an solche Modelle.

Ein weiterer Nachteil ist, dass die Eigenschaft 3.91, welche von Ψ abhängt, bei von $\nabla \Psi$ abhängigen Potentialen unter Umständen schwer nachzuweisen ist, solange $\nabla \Psi \neq \mathbf{0}$ ist, siehe dazu den Anfang des Kapitels 6.2. Genauso ist der Nachweis schwierig, wenn Flüsse $\mathbf{J}_i \sim \nabla \delta_\Psi P$ Teil des Modells sind.

Dies mag der Grund dafür sein, dass uns bis heute kein Modell mit solchem Funktional für das Phasenfeld außer dem eigenen bekannt geworden ist.

Funktionalableitung in Richtung des Tangentialraumes

Um P nur auf \mathcal{G} zu betrachten, wird P in Richtung von $T\mathcal{G}$ abgeleitet, siehe dazu in etwas anderem Zusammenhang [GNS98].

Anstatt wie in (D.72) in Richtung $\varphi \mathbf{e}_i$ (es ist $(\varphi \mathbf{e}_i)_j = 0$ für $i \neq j$) zu variieren, wird die Funktion $\varphi \mathbf{e}_i$ aus dem Raum der Testfunktionen $X(\Omega \times [t_0, t_1], \mathbb{R}^N)$ durch ihre Projektion auf $T\mathcal{G}$ $T\varphi : X \rightarrow X(\Omega \times [t_0, t_1], \mathcal{G})$, $T\varphi = \varphi - (1/N)(\varphi \cdot \mathbf{1})\mathbf{1}$ auf $T\mathcal{G}$ abgebildet. Anstelle

von (3.90) wird durch Ableitung in Richtung $T\varphi$

$$\begin{aligned}
\langle \dot{\Psi}_i, \varphi \rangle &= -\mu \left\langle \frac{\delta P}{\delta T \Psi_i}, \varphi \right\rangle \\
&= -\mu \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp} T\varphi} f(\Psi + s \cdot T\varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0} \\
&= -\mu \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp} T\varphi} f(\Psi + s \cdot (\varphi \mathbf{e}_i - \frac{1}{N}(\varphi \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{1}) \mathbf{1})) dx \Big|_{s=0} \\
&= -\mu \int_{\text{supp} T\varphi} \frac{\partial}{\partial s} f(\Psi + s \cdot (\varphi \mathbf{e}_i)) dx \Big|_{s=0} - \int_{\text{supp} T\varphi} \frac{\partial}{\partial s} f(\Psi - s \cdot (\frac{1}{N}(\varphi \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{1}) \mathbf{1})) dx \Big|_{s=0} \\
&= -\mu \left(\left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \varphi \right\rangle - \sum_{j=1}^N \left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_j}, \frac{\varphi}{N} \right\rangle \right) \\
&= -\mu \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \left(\left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \varphi \right\rangle - \left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_j}, \varphi \right\rangle \right). \quad (3.92)
\end{aligned}$$

Damit ist $\sum_i \dot{\Psi}_i = 0$ beziehungsweise (6.10) erfüllt. Dieses Vorgehen ist gleichbedeutend mit der Projektion der Ableitung auf $\mathcal{T}\mathcal{G}$ wie in [Sti06, Abschnitt 2.1]:

$$\dot{\Psi}_i = \pm \left(\text{Id} - \frac{1}{N} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \right) \left(\frac{\delta P}{\delta \Psi} \right). \quad (3.93)$$

Einfache Orthogonalisierung

Diese Betrachtung motiviert die Berechnung der Entwicklungsgleichungen aus

$$\dot{\Psi}_i = - \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \left(\frac{\delta P}{\delta \Psi_i} - \frac{\delta P}{\delta \Psi_j} \right). \quad (3.94)$$

Modelle, die dies verwenden, erlauben unterschiedliche Mobilitäten der Grenzflächen. Auch hier ist (6.10) erfüllt:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \dot{\Psi}_i &= \pm \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \left(\frac{\delta P}{\delta \Psi_i} - \frac{\delta P}{\delta \Psi_j} \right) \\
&= \pm \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \frac{\delta P}{\delta \Psi_j} \\
&= \pm \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{ji}}{N} \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} = 0
\end{aligned} \quad (3.95)$$

für alle symmetrischen μ_{ij} , und damit $\dot{\Psi} \in T\mathcal{G}$. Dieses Vorgehen kann als Orthogonalisierung einer symmetrischen Mobilitätsmatrix durch Subtraktion der Zeilensumme (=Spaltensumme)

von der Diagonalen verstanden werden:

$$\begin{aligned}
\dot{\Psi}_i &= \pm \sum_{j=1}^N \frac{\mu_{ij}}{N} \left(\frac{\delta P}{\delta \Psi_i} - \frac{\delta P}{\delta \Psi_j} \right) \\
&= \pm \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ -\mu_{i1} & \dots & -\mu_{ii} + \sum_j \mu_{ij} & \dots & -\mu_{iN} \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} \\ \vdots \end{pmatrix} \\
&= \pm \frac{1}{N} \begin{pmatrix} & & & & \\ & & & & \\ -\mathbb{M} + \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ 0 & \dots & \sum_j \mu_{ij} & \dots & 0 \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} & & \\ & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} \\ \vdots \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{3.96}$$

Es ist für diese Abbildung der Mobilitätsmatrix nicht erkennbar, dass sie durch einfache Verknüpfung mit einer weiteren linearen Abbildung erzeugt werden könnte.

Wir bemerken noch, dass eine so konstruierte Matrix immer positiv semidefinit ist. Die in [SA06] und [TNDS98] untersuchten Modelle benutzen diese Methode.

Die Orthogonalisierung durch Projektion einer beliebigen symmetrischen Mobilitätsmatrix \mathbb{M} führt demgegenüber auf

$$\begin{aligned}
\dot{\Psi}_i &= \pm \left(\text{Id} - \frac{1}{N} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \right) \mathbb{M} \begin{pmatrix} \delta P \\ \delta \Psi \end{pmatrix} \\
&= \pm \left\{ \mathbb{M} - \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \left(\sum_j \mu_{ij} \right) \\ \vdots \\ \left(\sum_j \mu_{ij} \right)_{ik} \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \delta P \\ \delta \Psi \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{3.97}$$

Die Autoren von [GNS98] und [GNS05] verfahren so. Bei Verwendung einer Mobilitätsmatrix mit Kern $\mathbf{1}$ erübrigt sich dies.

Konsequenzen für die Numerik

Bei den Berechnungen der vorherigen beiden Abschnitte und (3.89) wurde $\Psi \in \mathcal{G}$ nicht verwendet, es ist also $\dot{\Psi} \in T\mathcal{G}$, auch wenn $\Psi \notin \mathcal{G}$ ist. Das bedeutet, dass ein Fehler bei numerischer Berechnung sich weder verschlimmert noch verbessert. Ein Modell wie unter (3.90) beschrieben verhält sich wegen der Gültigkeit von Gleichung (3.91) numerisch günstiger. Ein auf Projektion basierendes Modell wie in diesem und im vorherigen Abschnitt ist normalerweise numerisch nur mit gewissen Zusatzbedingungen praktikabel, ebenso eines nach (3.89).

Kapitel 4

Grenzflächen und Umwandlungen

Dieses Kapitel dient der besseren Einordnung des Phasenfeldmodells in die Thematik der Modellierung von Grenzflächen und Umwandlungen und stellt übliche Vorgehensweisen dar, geht auf die Schwierigkeiten dieser ein und motiviert den Einsatz des Phasenfeldmodells dadurch zusätzlich. Ferner stellt es dar, wie die auf mesoskopischer Skala wirkende Physik makroskopische Umwandlungsmodelle bestimmt. Damit dient es auch pädagogischen Zwecken. Es lohnt sich, die an scharfer Grenzfläche durchgeführten Betrachtungen zu verstehen, denn hier wird mit den Energiegrößen gearbeitet, die letztlich auch im Phasenfeld wirken, und die Grenzflächen des Phasenfeldmodells müssen den gleichen Gesetzen Geltung verschaffen, wie sie an scharfer Grenzfläche gelten.

Die Phasenumwandlung wird durch Differenzen von freien Energiedichten, wie es im thermodynamischen Gleichgewicht in Kapitel 2.3 beschrieben ist, angetrieben. Dies wird durch Hinzunahme einer Grenzflächenenergie auf die Berücksichtigung von Phasengrenzen erweitert. Die Volumen-Energiedichten abseits der Grenzfläche¹ sind mit denen aus 2.3 konsistent, d.h. für ein Gebiet reiner Phase ohne Korngrenzen ist die Energie bei beiden Betrachtungsweisen gleich. Die Energie kann die freie F oder die Gibbs'sche Energie G sein. Normalerweise wird nicht die Entropie verwendet. Dies hat Tradition, da vor allem Prozesse, die Kühlung unterliegen, von Interesse sind. Für ein Gebiet $\Omega = \cup \Omega_i$ ist

$$F : \cup \Omega_i \times [t_0, t_1) \longrightarrow \mathbb{R}$$
$$F = \sum_i^N \left\{ \sum_j^N \int_{\partial \Omega_i \cap \partial \Omega_j} \sigma_{ij}^{GB} d\mathcal{H}^{d-1} + \int_{\Omega_i} f_i dx \right\}. \quad (4.1)$$

Jede Phase existiert dabei in reinem Zustand auf einem Teilgebiet Ω_i , dieses ist nicht notwendigerweise zusammenhängend. Genau wie in 2.3 beschrieben treibt die Differenz der f_i die Umwandlung an.

In der Regel begnügt man sich mit einem Zweiphasensystem. Es reicht, ein Potential aus der Differenz Δ der Potentialdichten der beiden Phasen zu betrachten.

$$F = \int_{\partial \Omega_1} \sigma^{GB} d\mathcal{H}^{d-1} + \int_{\Omega_1} \Delta f dx. \quad (4.2)$$

¹Volumen ist hier eine Übersetzung: Im Englischen wird in diesem Zusammenhang der Begriff *bulk energy* verwendet. *bulk*: Masse, Großteil, im Gegensatz zu den Grenzflächenenergien. Die Volumen-Energiedichte darf also auch massenbezogen sein.

Nun ist die Bewegung der Gebietsgrenzen so zu berechnen, dass die freie Enthalpie sich ihrem Minimum annähert. Ist $\Delta g = g(\Psi_1) - g(\Psi_2) < 0$, wächst Phase 1.

Umfasst das Modell mehr als zwei Phasen, hat man im Allgemeinen im Falle $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ dort, wo zwei Grenzflächen zusammenstoßen, Tripellinien. Gängige Modelle ordnen auch diesen Tripellinien eine Energie

$$\int_{\partial\Omega_i \cap \partial\Omega_j \cap \partial\Omega_k} \sigma_{ijk}^{GB} d\mathcal{H}^{d-2}, \quad d = 3,$$

zu. In jedem Falle muss an Tripelpunkten beziehungsweise Tripellinien im Gleichgewicht ein Kräftegleichgewicht der Oberflächenspannungen herrschen.

Oft verwendet man zur Kennzeichnung der Gebietszugehörigkeit die charakteristische Funktion

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{x} \notin \Omega_i \\ 1 & \mathbf{x} \in \Omega_i \end{cases} \quad (4.3)$$

und hat damit eine unstetige *Phasenfunktion* oder einen *Ordnungsparameter* eingeführt.

4.1 Felder an Grenzflächen

An der Grenzfläche sind die Materialparameter im Allgemeinen unstetig – sie weisen einen Sprung auf, dies macht ja die Grenzfläche aus. Balancegleichungen für die Größen des Systems erzwingen aber Stetigkeit vieler Größen, sogenannte Kompatibilitätsbedingungen. Daraus ergeben sich für von ihnen über Materialparameter abhängige Größen Gesetze an den Sprung. Solche Kompatibilitätsbedingungen und Sprungbedingungen lassen sich in Standardliteratur nachlesen, die allgemeine Erhaltung an der Grenzfläche zum Beispiel in [Ber05, Kap.3.2]. In [FG99, Kap.3] sind Gesetze für einige Größen an Grenzflächen nachzulesen.

4.1.1 Bilanzen über bewegte Grenzflächen

Konservierte Feldgrößen werden oft in verschiedenen Materialien in unterschiedlicher Menge gespeichert, sie besitzen verschiedene *Kapazitäten* für eine Größe oder enthalten eine materialabhängige feste Menge einer Feldgröße. Beispiele dafür sind die verschiedenen Wärmekapazitäten für die Größe innere Energie und die Stoffzusammensetzung für chemische Konzentrationen, zum Beispiel der Kohlenstoffgehalt an der Ferrit-Perlit-Grenzfläche.

Sei u_{ges} eine konservierte Größe und A und P zwei Teilgebiete aus unterschiedlichen Materialien mit gemeinsamer Grenzfläche $\gamma = \partial A \cap \partial P$. P habe die Fähigkeit, u_L mehr an u aufzunehmen, ohne dass sich dies durch Flüsse auszugleichen bestrebt ist. Dies wird ausgedrückt durch

$$u_{ges} = u + \chi(P)u_L$$

mit der charakteristische Funktion χ . An dieser Stelle sei bemerkt, was eine solche Speicherfähigkeit im Hinblick auf das Potential bedeutet: In beiden Materialien hat die Potentialdichte den gleichen Wert bei verschiedenen Konzentrationen.

Bewegt sich die Grenzfläche, findet man aus der Bilanz über $\emptyset \neq \omega \subset A \cap P$

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1} \int_{P \cap \partial \omega} \mathbf{J}_u \, da \, dt + \int_{t_0}^{t_1} \int_{A \cap \partial \omega} \mathbf{J}_u \, da \, dt \\ = \int_{t_0}^{t_1} \int_{\omega} \dot{u} \, dx \, dt + \int_{\omega} \chi(P(t_1)) u_L \, dx - \int_{\omega} \chi(P(t_0)) u_L \, dx \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die Gleichung wird nach der Zeit abgeleitet. Man betrachtet nun eine Folge von Gebieten mit $\omega_i \supset \omega_{i+1}$, deren Elemente langgestreckt entlang der Grenzfläche liegen und ein großes Stück dieser einschließen und deren Ränder der Grenzfläche immer näher kommen². Man sieht, dass die linke Seite der Gleichung gegen $\int_{\Gamma} [\mathbf{J}_u|_P - \mathbf{J}_u|_A]$ geht und die rechte Seite gegen $\dot{\mu}(\omega) u_L$, welches $u_0 \mu^{d-1}(\Gamma) \mathbf{v}$ mit der Geschwindigkeit der Grenzfläche \mathbf{v} ist. Da sich u an der Grenzfläche nicht in einem beliebig schmalen Gebiet anreichern kann und so der \dot{u} -Term entfällt, erhält man daraus mit Standardargumenten $\mu^{d-1}(\Gamma)$ -fast überall die Bedingung

$$\mathbf{J}_u|_P - \mathbf{J}_u|_A = u_L \mathbf{v}. \quad (4.5)$$

Sie besagt, dass die Menge an u , welche bei der Umwandlung frei wird bzw. gebunden wird, dem Fluss von u durch die Grenzfläche entnommen wird.

4.2 Das Stefan-Problem

Als Stefan-Problem bezeichnet man die Beschreibung der Grenzflächenentwicklung durch die eben beschriebenen Bilanzen. In der Regel wird dabei die Unterkühlung $U := T - T_M$ betrachtet:

$$(-D_P \nabla U|_P) - (-D_A \nabla U|_A) = l \mathbf{v}, \quad (4.6)$$

das Gesetz ist gleichwertig zu (4.5) für die inneren Energie. Es ist $l > 0$ die latente Wärme. Dazu kommt ein zweiter Zusammenhang, die sogenannte Gibbs-Thomson-Bedingung: Die Geschwindigkeit einer geraden Grenzfläche soll proportional zur Potentialdichtedifferenz zwischen den beiden Phasen sein, welche von der Temperatur abhängig sei: $\mathbf{v} = \beta \Delta g = \beta l (T - T_M) \mathbf{n}$. Der Faktor l ist wieder die latente Wärme, siehe dazu zum Beispiel Tabelle 7.1, Kap.7. Ist die Grenzfläche gekrümmt, ändert sich die Temperatur, bei der Gleichgewicht herrscht und sich die Grenzfläche nicht bewegt. Diese Temperatur sei T_{eq} , es gilt nun $\mathbf{v} = \beta l (T - T_{eq}) \mathbf{n}$. Die Gleichgewichtstemperatur T_{eq} der gekrümmten Grenzfläche wird als die Temperatur berechnet, bei der ein kugelförmiger Keim mit dieser Krümmung gerade beginnt, Potentialgewinn zu produzieren:

Gleichung (4.1) sagt aus, dass die Grenzfläche mit einer positiven Energie belegt ist. Dies kann man physikalisch zum Beispiel durch die Gitterverzerrungen motivieren, die entstehen müssen, wenn zwei unterschiedlich gerichtete Kristalle aneinander stoßen. Die Energie der Grenzfläche ist demnach ihrer Fläche proportional, also $G_{\partial \Omega} = \sigma^{GB} \mu^{d-1}(\partial \Omega)$ mit dem $d-1$ -dimensionalen Lebesguemaß μ^{d-1} . Für einen kugelförmigen Bereich neuer Phase ist also

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^{GB} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g, \quad \Delta g < 0.$$

²Diese Betrachtung nennt man Pillendosenargument

Im Gleichgewicht ist dies Null. Deshalb ist

$$0 = \frac{1}{r}\sigma^{GB} + \frac{1}{3}l(T_{eq} - T_M).$$

Da die Krümmung $\kappa(r) = 1/r$ ist, folgt $T_{eq} = -\frac{3}{l}\kappa\sigma^{GB} + T_M$. In die Gleichung für die Geschwindigkeit eingesetzt liefert das

$$\mathbf{v} = \beta (l(T - T_M) + 3\kappa\sigma^{GB}). \quad (4.7)$$

Dies ist unter dem Namen Gibbs-Thomson-Bedingung bekannt. Ist die Geschwindigkeit der Grenzfläche in solcher Weise von der Krümmung abhängig, sagt man, die Grenzfläche verhalte sich dem *mean curvature flow* entsprechend. Zu Numerik und Analysis des *mean curvature flow* sei auf [DD00] und [DD95] verwiesen. Arbeiten, in denen das Stefan-Problem zur Modellierung verwendet wird, sind zum Beispiel [Mü05] und [Nar06], letztere auch zu Levelset-Methoden (siehe folgender Abschnitt).

4.2.1 Probleme der Simulation scharfer Grenzflächen

Es gibt viele Arbeiten zur Simulation von Problemen mit scharfen Grenzflächen, die sich dem *mean curvature flow* entsprechend verhalten. Grundsätzlich muss die Gebietszugehörigkeit jedes Elements der bei numerischen Verfahren stets erforderlichen Gebietszerlegung gespeichert werden, in der Regel auch die Lage der Untermannigfaltigkeit Grenzfläche selber, z.B. als Polygonzug oder als einen solchen repräsentierende Menge von Punkten. Allen Verfahren zur Lösung so dargestellter Probleme ist gemein, dass die Geschwindigkeit der Grenzfläche nach Gesetzen für deren Bewegung auf dieser Untermannigfaltigkeit ausgerechnet werden muss und die Koordinaten der Grenzpunkte und die Gebietszugehörigkeit angepasst werden müssen. Eine Differentialgleichung auf der Untermannigfaltigkeit muss zusätzlich zu den partiellen Differentialgleichungen im Raum gelöst werden, es müssen also zwei Methoden und zwei Gebilde, für Raum und Untermannigfaltigkeit, implementiert werden. Der Rechenaufwand verringert sich meist durch Betrachtung nur auf auf einem niederdimensionalen Gebilde, aber der Programmieraufwand erhöht sich beträchtlich.

Zum Anderen versagen solche Methoden, bei denen Geschwindigkeiten auf der Grenzfläche berechnet werden, sobald es zu Topologiewechseln kommt, also Grenzflächen zusammenschmelzen, denn ein numerischer Algorithmus kann schwer so gestaltet werden, dass er dies erkennt. Ausserdem ist an Punkten, an denen zwei Flächen zusammentreffen, keine Krümmung mehr definiert.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Darstellung der Grenzfläche als Isolinie, im Allgemeinen als Nulllinie, einer Funktion, der sogenannten *Levelset*-Funktion. Diese gehorcht einer partiellen Differentialgleichung, die es gewährleistet, dass jede ihrer Höhenlinien sich gemäß des entsprechenden Problems, z.B. des *mean curvature flows*, verhält. Die Differentialgleichung ist degeneriert parabolisch und nicht definiert, wo der Gradient der Levelset-Funktion verschwindet, weshalb sie regularisiert wird. Weder Levelset-Funktion noch die sie steuernde partielle Differentialgleichung hat allerdings eine physikalische Interpretation. Eine Übersicht über Levelsetmethoden und solche mit scharfer Grenzfläche wird zum Beispiel in [Fri99] gegeben.

Es gibt auch Levelset-Methoden, die die Geschwindigkeit auf der Grenzfläche berechnen. Diese haben die Nachteile der Methoden mit scharfen Grenzflächen bei Topologiewechseln.

Die Phasenfeldmethode bietet eine Alternative.

4.3 Grenzflächenenergie vs. Volumenenergie – der kritische Radius

Für einen kugelförmigen Bereich neuer Phase ist wie oben dargelegt

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^{GB} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g, \quad \Delta g < 0.$$

Eine Verringerung des Potentials $\Delta G < 0$ bei Bildung einer solchen Kugel liegt offensichtlich erst ab einem gewissen Mindestradius vor. Dieser ist $r_{\text{krit}} = -\frac{3\sigma^{GB}}{\Delta g}$.

Das bedeutet: die Bildung von Keimen - so werden durch Potentialminimierung wachstumsfähige Bereiche der neuen Phase bezeichnet - kann mit der Minimierung des Potentials (4.1) allein nicht erklärt werden. Dies ist eine Beschränkung aller Modelle, die der Grenzfläche eine Energie zuordnen, auch des Phasefeldmodells.

In diesem Zusammenhang besteht außerdem der Grund dafür, dass Keimbildung bevorzugt in den Ecken eines Kristalls stattfindet: Ein Keim dort hat weniger Oberfläche.

4.4 Makroskopische Umwandlungsmodelle und ihnen zugrundeliegende mesoskopische Vorstellungen

4.4.1 Keimbildung

In [Bur65] und [Chr75] ist dargestellt, wie durch kombinatorische Betrachtungen zur Zusammenballung von Atomen die Bildung von Keimen neuer Phase modelliert werden kann. Diese Überlegungen sind durch die Kollision von Molekülen mit Tröpfchen in einem Dampf motiviert. Man berechnet das *statistische Gewicht* (siehe C.6) der möglichen Verteilungen von Zusammenballungen von Molekülen ([Chr75, S.384 ff]). Eine solche Verteilung ist durch die Folge der Anzahlen der Zusammenballungen von i Molekülen N_i , $i = 1..N$, N ist die Gesamtzahl von Molekülen des Systems, bestimmt. Mit diesem statistischen Gewicht kann man eine Boltzmann-Entropie der Verteilung von Zusammenballungen von N Molekülen definieren. Nimmt man diese Entropie zur Gibbs'schen freien Energie dazu, ist die Keimbildung durch thermodynamische Betrachtungen erklärt. Überschreitet eine Zusammenballung den kritischen Radius, wächst sie durch die treibende Kraft Δg an ihrer Oberfläche weiter.

4.4.2 Wachstumsgeschwindigkeit

An der Oberfläche zwischen den Phasen wandelt sich Materie des Zustandes α in den Zustand β um, wodurch die Oberfläche mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} ($= \dot{r}$ für kugelförmige Keime) wandert. Diese Geschwindigkeit ist normalerweise von Δg abhängig, oft linear.

4.4.3 Ein einfaches makroskopisches Umwandlungsmodell – die Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung

Da eine der Motivationen dieser Arbeit darin besteht, Erkenntnisse über den gegenseitigen Einfluss von mechanischen Beanspruchungen und Phasenumwandlungen auf makroskopischer Skala zu gewinnen, soll hier das bekannteste und wohlmotivierteste Umwandlungsmodell vorgestellt werden, das unter dem Namen *Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung* Verbreitung gefunden

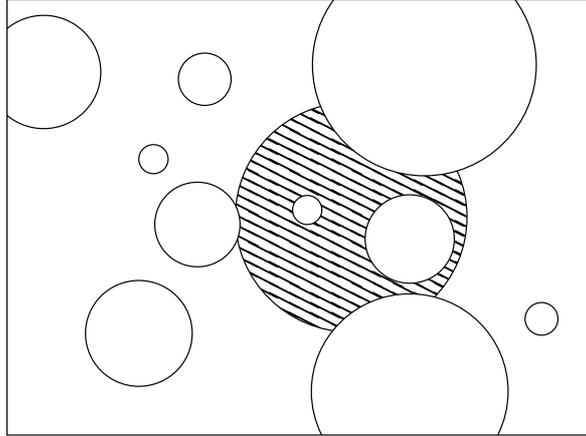


Abbildung 4.1: Überlagerung neu gebildeter Phase mehrerer Keime. Im Mittel wächst nur ein Anteil von $1 - v$ des Materials, welches bei unbehindertem Wachstum entstünde, in die Ausgangsphase. Der Rest würde neue Phase anderer Keime überlagern.

hat. Diese beschreibt die Phasenumwandlung in eutektoidem Metall bei konstanter treibender Kraft, namentlich Temperatur. Die Ausführungen hier lehnen sich eng an die in [Bur65] an.

Wächst ein nach 4.4.1 entstandener Keim der neuen Phase, so ist der lokale Volumenzuwachs

$$\dot{v}_{meso} = \dot{r} \cdot A = \frac{4\pi}{3} r^2 \dot{r}, \quad (4.8)$$

die erste Identität gilt bei Unabhängigkeit von \dot{r} von der Oberflächengeometrie für alle Geometrien des Keims, die zweite bei kugelförmigen Keimen, wovon wir hier ausgehen. Der Zuwachs hängt also wesentlich vom Radius und damit vom Alter der Kugel ab, es ist $v_{meso} = v_{meso}(t, t_0)$ und $\dot{v}_{meso} = \dot{v}_{meso}(t, v_{meso}(t, t_0))$ mit dem Entstehungszeitpunkt t_0 .

Bezeichne v_{virt} den makroskopische Phasenanteil unter der Annahme, dass sich die verschiedenen Keime weder behindern noch überlagern. Sein Wachstum wird allein durch \dot{v}_{meso} und die Keimbildungsrate \dot{N} bestimmt. Es ist

$$\begin{aligned} \dot{v}_{virt}(t) &= \dot{N} \cdot v_{meso}(0, 0) + \int_0^t \dot{N}(t_0) \dot{v}_{meso}(t, v_{meso}(t, t_0)) dt_0 \\ v_{virt}(t) &= \int_0^t \dot{N}(t_0) \int_{t_0}^t \dot{v}_{meso}(\tau, v_{meso}(\tau, t_0)) d\tau dt_0. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Für die Überlagerung von entstehender und existierender Phase β gilt mit der Volumenfraction der gesamten neu gebildeten Phase v

$$\frac{\dot{v}}{\dot{v}_{virt}} = 1 - v \quad (4.10)$$

sowohl bezüglich neu gebildeter Keime als auch des Wachstums an der Phasengrenze, denn die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil umgewandelten virtuellen Volumens nicht bereits in der

neuen Phase liegt, d.h zu \dot{v}_{meso} beiträgt, beträgt $1 - v$.
Daraus folgt sofort

$$\begin{aligned}\ln(1 - v) &= v_{virt} \\ \Rightarrow v &= 1 - \exp(-v_{virt}).\end{aligned}\tag{4.11}$$

Für einfache Modelle erhält man für v_{virt} einen Term der Ordnung t^n , also $v = 1 - \exp(-kt^n)$. Solche Formeln heißen in diesem Zusammenhang JMA-Gleichungen. Für die insbesondere bei der isothermen Umwandlung sinnvollen Zusammenhänge

$$\begin{aligned}\dot{N}(t) &= const \\ \dot{r} &= const\end{aligned}\tag{4.12}$$

wird mit $\dot{v}_{meso} = \frac{4\pi}{3}r^2\dot{r}$

$$v_{meso}(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{4\pi}{3}r^2\dot{r} d\tau = \int_0^{\dot{r}(t-t_0)} \frac{4\pi}{3}r^2 dr = \frac{4\pi}{9}\dot{r}^3[t - t_0]^3,\tag{4.13}$$

und das virtuelle Volumen ist

$$v_{virt} = \int_0^t \dot{N}(t_0) \frac{4\pi}{3}\dot{r}^3[t - t_0]^3 dt_0 = \dot{N} \frac{4\pi}{12}v^3t^4.\tag{4.14}$$

Dies liefert eine JMA-Gleichung mit $n = 4$. Unter anderen Annahmen an Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit erhält man andere Ausdrücke für v_{virt} , insbesondere andere Exponenten n . Obige Annahmen beschreiben die Situation bei konstanter Temperatur trotz ihrer Einfachheit so gut, dass diese Gleichung zur Modellierung einer Umwandlung unter diesen Bedingungen geeignet ist. Ohne diese Voraussetzung werden ihre Voraussagen mit wachsender Abkühlgeschwindigkeit schnell ungenau. Die Ingenieurwissenschaften behelfen sich mit heuristischen, multiplikativen, von der Abkühlrate abhängigen Termen. Genauso versucht man, spannungsabhängiges Umwandlungsverhalten abzubilden.

Es gibt weitere makroskopische Umwandlungsmodelle, denen meist ähnliche Vorstellungen zugrunde liegen, insbesondere die Proportionalität des Wachstums zur Ausgangsphase (4.10). Als Auswahl an Literatur seien [Hö96] und die Papiere von [WBBD00] über [Wol02] bis [WBD⁺07] und [WBDH08], in denen Umwandlungsmodelle als Teil eines kontinuumsmechanischen Modells eingesetzt werden, genannt. Das Papier [WBBL07] ist wegen seiner Übersicht über unterschiedliche Modelle und deren Bewertung am Experiment interessant.

4.4.4 Spannungen und Phasenumwandlungen

Ein Material unter Phasenumwandlung ist ein inhomogenes Material. Im Allgemeinen haben die Phasen insbesondere unterschiedliche mechanische Eigenschaften und unterschiedliche Dichten. Das Verhalten inhomogener, insbesondere durch Umwandlungen inhomogener, Materialien ist von großem ingenieurwissenschaftlichem Interesse und nicht einfach zu beschreiben. Der Abschnitt B.4.2 vermittelt einen Eindruck der Schwierigkeiten.

Die von der Dichte der Ausgangsphase abweichende Dichte einer entstehenden Phase bedeutet, dass die im umgewandelten Bereich befindliche Masse nun ein anderes Volumen einnimmt

als vor der Umwandlung. Diese lokalen Volumenänderungen müssen durch elastische Dehnungen kompensiert werden. So induziert die Umwandlung mesoskopische Spannungen, was als *Greenwood-Johnson-Effekt* bekannt ist [LMD86a]. Das Material ist so lokalen Vorspannungen ausgesetzt. Addieren sich dazu Spannungen unter externen Lasten, verhält sich das Material bereits unter Bedingungen plastisch, unter denen sich beide Phasen für sich noch elastisch verhalten würden. Dieses Phänomen wird als *Transformation Induced Plasticity*, kurz TRIP, bezeichnet.

Unter Annahmen an die Form der Einschlüsse neu gebildeter Phase wurden zahlreiche Modelle für Vorspannung und Plastizität entwickelt. Beispielhaft seien die Arbeiten [LMD86b] und [TS03] genannt, letzterer arbeitet unter der Annahme kugelförmiger Keime.

Umgekehrt beeinflussen Spannungen die Phasenumwandlung. Dieses *spannungsabhängige Umwandlungsverhalten* (SUV) tritt in Experimenten deutlich zutage. Man hat dazu die Modellvorstellung, dass sich mechanisch belastete molekulare Bindungen leichter in die Bindungen der neuen Phase umwandeln. Die Modelle dazu sind wieder meist multiplikative Terme zu Umwandlungsgleichungen wie der JMA-Gleichung. Oben genannte Arbeiten von M. Wolff geben einen Einblick.

Die vorliegende Arbeit soll auf diesem Gebiet einen Beitrag dadurch leisten, dass sie die beschriebenen Mechanismen auf der Größenskala einiger Kristallkörner untersucht.

Kapitel 5

Numerische Behandlung der instationären Gleichungen

5.1 Anfangs-Randwert-Probleme

Zur Approximation der Lösung der Anfangs-Randwert-Probleme mit den parabolischen Differentialgleichungen, wie sie bei Modellierung nach (3.24) beziehungsweise (3.34) entstehen, wird die Finite-Elemente-Methode verwendet. Die gesuchte Größe ist eine vektorwertige Funktion

$$\mathbf{u} : \mathbb{R}^d \supset \Omega \longrightarrow \mathbb{R}^N.$$

Im Folgenden sei Ω beschränkt und $\partial\Omega \in C^{0,1}$, also lipschitzstetig. Alle Operationen sind zeilenweise zu verstehen, wie im Abschnitt 2.1.2 beschrieben: $\nabla \mathbf{u} : \mathbb{R}^d \supset \Omega \longrightarrow [\mathbb{R}^N]^d$ ist in jeder j -ten Zeile $(\nabla \mathbf{u})_j = \nabla(\mathbf{u})_j$, der Ausdruck $\nabla \cdot \nabla \mathbf{u}$ ist durch $(\nabla \cdot \nabla \mathbf{u})_j = \operatorname{div} \nabla u_j$ gegeben.

5.1.1 Allgemeine parabolische Anfangs-Randwert-Probleme

Führe das den Aufgaben (2.7) oder (2.28) entsprechend formulierte Problem auf Differentialgleichungen nach (3.24) beziehungsweise (3.34), die zusammen mit den weiteren Bedingungen des Problems ein Anfangs-Randwertproblem der Gestalt

$$\begin{aligned} \text{Finde } \mathbf{u} : (\Omega \subset \mathbb{R}^d) \times [t_0, t_{\text{end}}] &\longrightarrow \mathbb{R}^N && \text{mit} \\ \mathbf{F}\mathbf{u}_t - \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla \mathbf{u}) + \mathbf{e}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) &= \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) && \text{auf } \Omega \times (t_0, t_{\text{end}}] \\ \mathbf{u}(\mathbf{x}, t_0) &= \mathbf{u}_0 && \text{auf } \bar{\Omega} \times \{t_0\} \\ u_i &= g_i && \text{auf } \partial\Omega_{D,i}, \\ (\mathbf{D}\nabla \mathbf{u})_i \cdot \mathbf{n} &= h_i(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) && \text{auf } \partial\Omega_{N,i}, \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (5.1)$$

bilden.

Die Matrix \mathbf{F} sei regulär. Der Ausdruck $\nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla \mathbf{u})$ bildet meist die Divergenz der (diffusiven) Flüsse nach (3.18) ab und ist ein elliptischer Operator. Eine Kopplung im Diffusionsterm sei durch geeignete Wahl der Diffusionsmatrix \mathbf{D} möglich. Es seien alle Komponenten der Koeffizientenmatrizen beschränkt, also beispielhaft

$$(\mathbf{F})_{i,j} \in L^\infty(\Omega \times (t_0, t_{\text{end}})).$$

Die Randbedingungen stellen wir vereinfacht durch

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \mathbf{g} && \text{auf } \partial\Omega_D, \\ (\mathbf{D}\nabla\mathbf{u}) \cdot (\mathbf{n}) &= \mathbf{h}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) && \text{auf } \partial\Omega_N \end{aligned}$$

dar. Die Ränder $\partial\Omega_D$ und $\partial\Omega_N$ sind dann Vektoren von Mengen.

Alle Koeffizientenmatrizen sollen als Funktionen von $\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nabla\mathbf{u}$ und t implementiert werden können. Diese allgemeine Methode ist allerdings für Probleme mit großen Nichtlinearitäten in \mathbf{u} im Allgemeinen nicht mehr geeignet.

5.2 Zeitliche und räumliche Diskretisierung

Zur Zeitdiskretisierung wird ein ϑ -Verfahren verwendet. Der Index des Zeitschrittes l wird nach oben gestellt, wenn später weitere Indizes benötigt werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}\mathbf{u}^{l+1} &= \mathbf{F}\mathbf{u}^l + \tau\vartheta \left(\nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla\mathbf{u}^{l+1}) - \mathbf{e}(\mathbf{u}^{l+1}, \mathbf{x}, t_{l+1}) + \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}) \right) \\ &\quad + \tau(1 - \vartheta) \left(\nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla\mathbf{u}^l) - \mathbf{e}(\mathbf{u}^l, \mathbf{x}, t_l) + \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_l) \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Für $\vartheta = 1$ entspricht dies dem impliziten Euler-Verfahren, für $\vartheta = \frac{1}{2}$ dem *Crank-Nicholson*-Verfahren, und für $\vartheta = 0$ dem expliziten Euler-Verfahren oder Euler-Vorwärts-Verfahren.

Für die Behandlung nichtlinearer Kopplungsterme zwischen den Komponenten in \mathbf{e} und \mathbf{e} weichen wir später von diesem Schema ab, siehe Gleichung (5.9). Sie werden rein explizit behandelt, da auf den Einsatz nichtlinearer Löser verzichtet werden soll. Stark nichtlineare Probleme erfordern damit sehr kleine Zeitschrittweiten.

Die schwache Formulierung lautet mit dem $(L^2(\Omega))^N$ -Skalarprodukt $\langle \cdot, \cdot \rangle$ und nach Termen des aktuellen und des vergangenen Zeitschritts sortiert

$$\begin{aligned} &\langle \mathbf{F}\mathbf{u}^{l+1}, \varphi \rangle \\ &+ \tau\vartheta \left(\langle \mathbf{D}\nabla\varphi, \nabla\mathbf{u}^{l+1} \rangle - \int_{\partial\Omega_N} \mathbf{h}(\mathbf{u}^{l+1}, \mathbf{x}, t_{l+1})\varphi \, da + \langle \mathbf{e}(\mathbf{u}^{l+1}, \mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi \rangle - \langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi \rangle \right) \\ &= \langle \mathbf{F}\mathbf{u}^l, \varphi \rangle + \tau(1 - \vartheta) \left(- \langle \mathbf{D}\nabla\varphi, \nabla\mathbf{u}^l \rangle + \int_{\partial\Omega_N} \mathbf{h}(\mathbf{u}^l, \mathbf{x}, t_l)\varphi \, da - \langle \mathbf{e}(\mathbf{u}^l, \mathbf{x}, t_l), \varphi \rangle + \langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_l), \varphi \rangle \right) \\ &\quad \text{für alle } \varphi \in (C^\infty(\Omega))^N, \quad \mathbf{u}|_{\partial\Omega_D} = \mathbf{g}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

In den bei der partiellen Integration entstehenden Term $\int_{\partial\Omega} \mathbf{D}\nabla\mathbf{u} \cdot (\mathbf{n})\varphi \, da$ wurde die Neumann-Randbedingung $(\mathbf{D}\nabla\mathbf{u}) \cdot (\mathbf{n}) = \mathbf{h}$ eingesetzt. Auf dem jeweiligen Dirichlet-Rand verschwindet die entsprechende Komponente der Testfunktionen: $\varphi_i = 0$ für alle $\mathbf{x} \in \partial\Omega_{D,i}$. Abkürzend, aber ohne Verlust von Deutlichkeit wurde

$$\int_{\partial\Omega_N} \mathbf{h}\varphi \, da = \sum_i^N \int_{\partial\Omega_{N,i}} h_i\varphi_i \, da$$

geschrieben.

5.2.1 Räumliche Diskretisierung

Gebietszerlegung

Das Gebiet Ω wird in Simplizes (Dreiecke für zweidimensionales, Tetraeder für dreidimensionales Ω) T_i unterteilt. Die T_i haben gegenseitig disjunktes Inneres. Hier habe das Gebiet der Einfachheit halber einen polygonalen Rand, so dass die $\cup_i T_i = \overline{\Omega}$ ist. Wenn das nicht der Fall ist, so ist $\cup_i T_i$ nur eine Approximation des Gebiets. Die Gebietszerlegung wird unabhängig von der Form der Simplizes als *Triangulierung* oder auch als *Gitter* \mathcal{S} bezeichnet. die größte Kantenlänge aller Simplizes des Gitters heißt $h(\mathcal{S})$. Es gelten weitere Forderungen an die Triangulierung:

- Sie muss *zulässig* sein: Ist ein Punkt Ecke eines Simplex, dann ist er auch Ecke aller benachbarten Simplizes. Man sagt kurz: Das Gitter darf keine hängenden Knoten enthalten.
- Das Verhältnis der größten Kantenlänge und des Innenkreisdurchmessers, beziehungsweise des Innenkugeldurchmessers im \mathbb{R}^3 , ist für alle Simplizes beschränkt. Diese Eigenschaft nennt man *Quasiuniformität*¹.

Die Begriffe sind zum Beispiel in [Bra97, Def. 5.1] definiert.

Durch weitere Unterteilung der Elemente einer Anfangs-Triangulierung, oft Makrogitter genannt, wird die Möglichkeit geschaffen, Werte der Näherungslösung an mehr Punkten zu berechnen und die Approximation zu verbessern. Es gibt verschiedene Algorithmen, einen Simplex zu unterteilen. Hier geschieht das durch Bisektion, siehe [SS05]. Genauso gibt es verschiedene Strategien, Elemente aus der Triangulierung abhängig vom vermuteten Fehler dort zur Verfeinerung oder Vergrößerung auszuwählen, siehe dazu Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3. Die Zulässigkeit der neuen Triangulierung muss dabei gegebenenfalls durch zusätzliche Verfeinerungen gewährleistet werden, die Quasiuniformität hingegen bleibt während der Bisektion gewahrt.

Lösung in einem Funktionenraum mit endlicher Basis

Zur Lösung \mathbf{u} werden Koeffizienten der Approximation in einer endlichen Basis \mathbf{u}_h gesucht. Zweckmäßigerweise wählt man diese Basis aus dem Raum $[\mathbb{P}^m]^N \subset (H_0^1)^N$ der stückweisen Polynome vom Grad m . Zu einer Menge $\{\mathbf{x}_k\}$, $k \in S$ mit der Indexmenge S von ausgezeichneten Punkten der Triangulierung, zum Beispiel der Menge der Ecken der Simplizes oder der Menge der Ecken und der Kantenmitten der Simplizes wählt man die aus simplexweisen Polynomen gebildete Lagrangebasis, welche durch die Eigenschaft $\varphi_k(\mathbf{x}_j) = \delta_{jk}$ für alle Punkte aus dieser Menge der $\{\mathbf{x}_k\}$, $k \in S$ gekennzeichnet ist. Für stückweise Polynome von Grad 1 besteht $\{\mathbf{x}_k\}$ aus der Menge der Ecken der Simplizes und für stückweise Polynome von Grad 2 aus der Menge der Ecken und der Kantenmitten der Simplizes. Diese Basisfunktionen sind die einfachsten und heißen P1- beziehungsweise P2-Elemente.

Es müssen nicht alle Komponenten u_i der Lösung in der gleichen Basis approximiert werden. In diesem Fall liegen Mengen $\{\mathbf{x}_{i,k}\}$, $i = 1, \dots, N$, $k \in S_i$ vor. Für eine Lagrange-Basis gilt dann

$$\varphi_{i,k}(\mathbf{x}_j) = \mathbf{e}_i \delta_{jk} \quad \text{für alle } i = 1, \dots, N, \quad k \in S_i. \quad (5.4)$$

¹ Nach [Bra97, Def. 5.1], andere Autoren verwenden den Begriff Regularität. Bei diesen Autoren bedeutet Quasiuniformität, dass größter und kleinster Durchmesser aller Elemente ein festes Verhältnis nicht überschreiten.

Die diskrete Lösung mit dieser Basis lautet

$$\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l) = \sum_{i=1}^N \sum_{k \in S_i} u_{i,k}^l \varphi_{i,k}(\mathbf{x}). \quad (5.5)$$

Wegen der doppelten Indizierung stellt man Vektoren in dieser Basis als Blockvektor $\mathbf{v}_h = ((v_{1,1}\varphi_{1,1}, \dots, v_{1,\#S_1}\varphi_{1,\#S_1})^\top, \dots, (v_{N,1}\varphi_{N,1}, \dots, v_{N,\#S_N}\varphi_{N,\#S_N})^\top)^\top$ dar. Werte der \hat{i} -ten Lösungskomponente sind im Block $(\mathbf{v})_{\hat{i}} := (v_{\hat{i},1}\varphi_{\hat{i},1}, \dots, v_{\hat{i},\#S_{\hat{i}}}\varphi_{\hat{i},\#S_{\hat{i}}})^\top$.

Gesucht sind die Koeffizienten $u_{i,k}^l = (\mathbf{u}_h^l(\mathbf{x}_k))_i$ zur diskreten Basis in jedem \mathbf{x}_k , zu jedem Zeitschritt l . Die Funktion $\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l)$ und ihr Koeffizientenvektor zur Lagrangebasis $\mathbf{u}_h^l \in \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}$ können isomorph aufeinander abgebildet werden.

Damit ergibt sich aus (5.3) das System

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \sum_{k \in S_i} \left(\left\langle (\mathbf{F})_{\hat{i}} \varphi_{i,k}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} u_{i,k}^{l+1} + \tau \vartheta \left(\left\langle (\mathbf{D})_{\hat{i}} \nabla \varphi_{i,k}, (\nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)^d} u_{i,k}^{l+1} \right) \right. \\ & \quad \left. + \tau \vartheta \left(- \int_{\partial\Omega_N} (\mathbf{h}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_{l+1}), \mathbf{x}, t_{l+1}))_{\hat{i}} (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} da \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left\langle (\mathbf{e}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_{l+1}), \mathbf{x}, t_{l+1}))_{\hat{i}}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} - \left\langle (\mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}))_{\hat{i}}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} \right) \right) \\ & = \sum_{i=1}^N \sum_{k \in S_i} \left(\left\langle (\mathbf{F})_{\hat{i}} \varphi_{i,k}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} u_{i,k}^l + \tau(1-\vartheta) \left(- \left\langle (\mathbf{D})_{\hat{i}} \nabla \varphi_{i,k}, (\nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)^d} u_{i,k}^l \right) \right. \\ & \quad \left. + \tau(1-\vartheta) \left(\int_{\partial\Omega_N} (\mathbf{h}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_l))_{\hat{i}} (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} da \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \left\langle (\mathbf{e}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_l))_{\hat{i}}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} + \left\langle (\mathbf{f}(\mathbf{x}, t_l))_{\hat{i}}, (\varphi_{\hat{i},\hat{k}})_{\hat{i}} \right\rangle_{L_2(\Omega)} \right) \right) \\ & \quad \text{für alle } \varphi_{\hat{i},\hat{k}}, \quad \hat{i} = 1, \dots, N, \quad \hat{k} \in S_{\hat{i}}, \quad (5.6) \end{aligned}$$

welches aus $\sum_i \#(S_i)$ Gleichungen besteht.

Die Schreibweise $(F)_{\hat{i}}$ bezeichnet die \hat{i} -te Matrixzeile, das Nebeneinanderstellen mit einem Vektor entspricht dem \mathbb{R}^N -Skalarprodukt. Es ist also mit (5.4) $(\mathbf{F})_{\hat{i}} \varphi_{i,k} = \sum_i (\mathbf{F})_{\hat{i},i} (\varphi_{i,k})_i$, eine reellwertige Funktion.

Mit den Koeffizientenvektoren \mathbf{u}_h^l und $\mathbf{u}_h^{l+1} \in \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}$ und der Schreibweise $(()_{ik})$ für eine Matrix mit den Komponenten $()_{ik}$ bedeutet (5.6)

$$\begin{aligned} & \left(\left(\left\langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle + \tau \vartheta \left\langle \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^{l+1} \\ & + \tau \vartheta \left(- \int_{\partial\Omega_N} \mathbf{h}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_{l+1}), \mathbf{x}, t_{l+1}) \varphi_{\hat{i},\hat{k}} da + \left\langle \mathbf{e}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_{l+1}), \mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle - \left\langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle \right) \\ & = \left(\left(\left\langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle - \tau(1-\vartheta) \left\langle \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^l \end{aligned}$$

$$+ \tau(1 - \vartheta) \left(\int_{\partial\Omega_N} \mathbf{h}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_l) \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} da - \left\langle \mathbf{e}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_l), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle + \left\langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right)$$

für alle $\varphi_{\hat{i}, \hat{k}}, \hat{i} = 1, \dots, N, \hat{k} \in \hat{S}^{\hat{i}}$. (5.7)

Das Skalarprodukt $\langle \cdot, \cdot \rangle$ ist das des $[L_2(\Omega)]^N$ (beziehungsweise des $[L_2(\Omega)^d]^N$ für den Gradiententerm)²: $\langle \cdot, \cdot \rangle : [L_2(\Omega)]^N \times [L_2(\Omega)]^N \mapsto \mathbb{R}$.

Um zu vermeiden, dass nichtlineare Terme implizit auftreten und dann ein nichtlineares System gelöst werden muss, wird \mathbf{e} und die Neumann-Randbedingung \mathbf{h} in einen linearen und einen nichtlinearen Teil aufgespalten

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) &= \mathbf{c}(\mathbf{x}, t)\mathbf{u} + \tilde{\mathbf{e}}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) \\ \mathbf{h}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) &= \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}, t)\mathbf{u} + \tilde{\mathbf{h}}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (5.8)$$

und der nichtlineare Teil rein explizit behandelt. Außerdem wird statt der Konvexkombination $(1 - \vartheta) \langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_l), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \rangle + \vartheta \langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+1}), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \rangle$ der Wert zur Zeit $t_{l+\vartheta} := \vartheta t_{l+1} + (1 - \vartheta)t_l$, nämlich $\langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+\vartheta}), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \rangle$, verwendet, genauso wird mit allen anderen nichtlinearen Termen verfahren. Dies sind Abweichungen vom ϑ -Verfahren. Die explizite Behandlung nichtlinearer Terme verschlechtert Ordnung und Stabilität. Gleichung (5.7) mit obiger Aufspaltung wird zu

$$\begin{aligned} & \left(\left(\left\langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \tau \vartheta \left\{ \left\langle \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle - \int_{\partial\Omega} \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}, t_{l+1}) \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} da + \left\langle \mathbf{c}(\mathbf{x}, t_{l+1}) \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right\} \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^{l+1} \\ &= \left(\left(\left\langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \tau(1 - \vartheta) \left\{ - \left\langle \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle + \int_{\partial\Omega} \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}, t_l) \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} da - \left\langle \mathbf{c}(\mathbf{x}, t_l) \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right\} \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^l \\ & \quad + \tau \left(+ \int_{\partial\Omega} \tilde{\mathbf{h}}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_{l+\vartheta}) \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} da + \left\langle \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{l+\vartheta}), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle - \left\langle \tilde{\mathbf{e}}(\mathbf{u}_h(\mathbf{x}, t_l), \mathbf{x}, t_{l+\vartheta}), \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right) \end{aligned}$$

für alle $\varphi_{\hat{i}, \hat{k}}, \hat{i} = 1, \dots, N, \hat{k} \in \hat{S}^{\hat{i}}$ (5.9)

und ist nun ein lineares Gleichungssystem.

In den Berechnungen dieser Arbeit wird als Raum der Ansatzfunktionen der Raum P_{q-1} der simplexweisen Polynome vom Grade $q - 1 = 1, 2$ verwendet. Als Basis dient die Lagrange-Basis

$$\{\varphi_{i,k}(\mathbf{x}_j)\} \subset P_{q-1} : \quad \varphi_{i,k}(\mathbf{x}_j) = \mathbf{e}_i \delta_{jk} \quad \text{für alle } i = 1, \dots, N, \quad k \in S_i. \quad (5.10)$$

²Es ist gleichermaßen aussagekräftig, das Skalarprodukt $\langle \cdot, \cdot \rangle$ als das komponentenweise skalare, vektorwertige Produkt aufzufassen, welches durch $(\langle \mathbf{u}, \mathbf{v} \rangle)_j = \langle u_j, v_j \rangle$ gegeben ist.

Das in diesem Falle resultierende System enthält natürlich wegen der Wahl der Basis nach (5.4) $N - 1$ Nullzeilen. In beiden Sichtweisen erhält man für jede Testfunktion eine aussagekräftige Gleichung, also $\sum_i \#(S_i)$ Gleichungen, für jeden Freiheitsgrad eine.

5.2.2 A-priori-Fehlerabschätzungen der numerischen Lösung

Für das einfache lineare, auf ganz Ω elliptische Randwertproblem

$$\begin{aligned} \text{Finde } u : (\Omega \subset \mathbb{R}^d) &\longrightarrow \mathbb{R} && \text{mit} \\ -\operatorname{div}(\mathbf{D}\nabla u) &= f(\mathbf{x}) && \text{auf } \Omega \\ u &= 0 && \text{auf } \partial\Omega_D, \end{aligned} \quad (5.11)$$

mit $\mathbf{D} = \mathbf{D}(\mathbf{x})$ stellen wir ein bekanntes und einfaches, aber aufschlussreiches Ergebnis vor. Das schwach formulierte Problem in Operatorschreibweise sei

$$\text{Finde } u \in H_0^1(\Omega) \quad \text{mit } a(u, \varphi) = \langle f, \varphi \rangle \quad \text{für alle } \varphi \in H_0^1(\Omega), \quad (5.12)$$

und das Problem im diskreten Raum $V_h \subset V = H_0^1(\Omega)$ mit approximierten Operatoren a_h und f_h sei

$$\text{Finde } u_h \in V_h(\Omega) \quad \text{mit } a_h(\mathbf{u}_h, \varphi_h) = \langle f_h, \varphi_h \rangle \quad \text{für alle } \varphi \in V_h, \quad (5.13)$$

Wie üblich seien die Bilinearformen a und a_h stetig und H^1 - beziehungsweise V_h -elliptisch und f und f_h linear und stetig. Es gilt das erste Lemma von Strang

Lemma 1. *Unter den getroffenen Voraussetzungen gibt es eine von V_h unabhängige Konstante, so dass*

$$\|u - u_h\|_{H^1} \leq C \inf_{v_h \in V_h} \left\{ \|u - v_h\|_{H^1} + \sup_{w_h \in V_h} \frac{|a(v_h, w_h) - a_h(v_h, w_h)|}{\|w_h\|} + \sup_{w_h \in V_h} \frac{|f(w_h) - f_h(w_h)|}{\|w_h\|} \right\} \quad (5.14)$$

Vernachlässigt man den Diskretisierungsfehler der Operatoren, also $a_h = a$ und $f_h = f$, erhält man *Cea's Lemma* $\|u - u_h\| \leq \inf_{v_h \in V_h} \|u - v_h\|$. Dies drückt unter den genannten Voraussetzungen den H^1 -Fehler durch die Approximationseigenschaften von V_h aus, welche nach dem Bramble-Hilbert-Lemma von der Gitterweite abhängt. Wegen der beiden folgenden Summanden darf die Approximation der Operatoren nicht schlechter sein als die bestmögliche Approximation von u in V_h , wenn man Konvergenz gegen die Lösung mit der Verfeinerung des Gitters nicht unnötig verschlechtern will. Diese Aussage wird für das in dieser Arbeit implementierte Gleichungssystem benötigt.

Sei \mathbf{u}_h die diskrete Lösung des allgemeineren elliptischen Randwertproblems

$$\begin{aligned} \text{Finde } \mathbf{u} : (\Omega \subset \mathbb{R}^d) &\longrightarrow \mathbb{R}^N && \text{mit} \\ -\operatorname{div}(\mathbf{D}\nabla \mathbf{u}) &= \mathbf{f}(\mathbf{x}) && \text{auf } \Omega \\ u_i &= g_i && \text{auf } \partial\Omega_{D,i}, \\ (\mathbf{D}\nabla u_i) \cdot \mathbf{n} &= h_i(\mathbf{u}, \mathbf{x}) && \text{auf } \partial\Omega_{N,i}, \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (5.15)$$

wobei h_i linear in \mathbf{u} für alle i ist, im Raum \mathbb{P}^{q-1} der stückweisen Polynome vom Grad $q - 1$. Es gilt die Standard-a-priori-Fehlerabschätzung, nachzulesen z.B. in [Bra97, §6]:

$$\|\mathbf{u} - \mathbf{u}_h\|_m \leq ch(\mathcal{S})^{q-m} |\mathbf{u}|_q, \quad m = 0, 1. \quad (5.16)$$

Für $m = 0$ ist die Konvexität von Ω zusätzliche Voraussetzung. Diese Abschätzung ist, wenn man statt der numerischen Lösung die Bestapproximation von u einsetzt, eine auf dem Bramble-Hilbert-Lemma basierende Aussage zu den Approximationseigenschaften des Finite-Elemente-Raumes der Polynome vom Grad $q - 1$. Zusammen mit Ceas Lemma [Bra97, §4], welches besagt, dass die Lösung der Galerkin-Aufgabe die Bestapproximation der Lösung bezüglich der H^1 -Norm im Finite-Elemente-Raum ist, folgt der Approximationssatz für $m = 1$, und die L_2 -Norm des Fehlers schätzt man mit dem Aubin-Nitsche-Lemma [Bra97, §7] gegen die Bestapproximation ab. Der elastische Teil des in dieser Arbeit behandelten Problems, quasistationär berechnet, hat für sich genommen die Form eines linearen, elliptischen Problems und erfüllt die Voraussetzungen für diese Abschätzung.

Die Autoren Douglas und Dupont beweisen in [DD70] analoge a-priori-Abschätzungen für die numerische Lösung einiger linearer parabolischer Probleme mit dem Galerkin-Verfahren mit Zeitdiskretisierung durch das Crank-Nicholson-Schema. Die Gleichung des dort behandelten parabolischen Problems hat die schwache Form

$$\left\langle \frac{\partial u}{\partial t}, \varphi \right\rangle + a(u, \varphi) = \langle f(u), \varphi \rangle$$

mit den üblichen Schreibweisen und

$$a(u, \varphi) = \int \mathbf{A}(x, t, u, \nabla u) \cdot \nabla \varphi \, d\mathbf{x}, \quad f(u) = f(x, t, u(x, t), \nabla u(x, t)),$$

wobei der Vektor \mathbf{A} solchen Voraussetzungen genügt, dass $\mathbf{D}\nabla\mathbf{u}$ aus Gleichung (5.1) diese erfüllt, wenn \mathbf{D} symmetrisch ist und stets positives Spektrum hat. Außerdem sind gewisse Stetigkeitsvoraussetzungen, genauer Lipschitzstetigkeiten in u und ∇u , an \mathbf{A} und f nötig.

Das Verfahren entspricht in etwa dem aus Gleichung (5.9) mit $\vartheta = 1/2$, allerdings wird der Term f in diesem Schema zu $u_{m+1/2}$ und $t_{m+1/2}$ evaluiert. Für eine Funktion u von (x, t) oder (x, t_m) schreiben wir

$$u_{m+1/2} := \frac{1}{2}(u_m + u_{m+1}). \quad (5.17)$$

Es gilt der

Satz 5.1. ([DD70, Satz 7.2]) *Es gibt von T , n , $\text{diam } \Omega$ und den Lipschitzkonstanten von \mathbf{A} und f abhängige Konstanten C und $\delta > 0$, so dass für die Lösung des Galerkin-Verfahrens mit Zeitdiskretisierung durch das Crank-Nicholson-Schema u_h und dem Fehler $e = u - u_h$*

$$\begin{aligned} & \|e_M\|_{L^2}^2 + \delta \sum_{l=0}^{M-1} \|e_{l+1/2}\|_{H_0^1}^2 \Delta t \\ & \leq C \left\{ \sum_{l=0}^{M-1} \|(u - v_h)_{l+1/2}\|_{H_0^1}^2 \Delta t + \sum_{l=1}^{M-1} \left\| \frac{(u - v_h)_{l+1/2} - (u - v_h)_{l-1/2}}{\Delta t} \right\|_{L^2}^2 \Delta t \right\} \\ & \quad + \|(u - v_h)_0\|_{L^2}^2 + \|(u - v_h)_{M-1/2}\|_{L^2}^2 + \|(u - v_h)_{1/2}\|_{L^2}^2 + C_2^2(\Delta t)^4 \end{aligned} \quad (5.18)$$

für alle $v_h \in V_h$ gilt.

Der Satz gilt auch für Zeitgitter $\{t_l\}$ mit $t_{\text{end}} = \sum_{l=0}^{M-1} \Delta t_l$ mit unterschiedlichen Δt_l . Der L_2 -Fehler am Ende der Rechnung und der approximierte $H_0^1 \times L_2$ -Fehler wird also gegen vier Terme abgeschätzt, bei denen keine Konvergenz gegen Null für $\Delta t \rightarrow 0$ zu erwarten

ist, sowie $C_2^2(\Delta t)^4$. Die ersten vier Summanden sind als Fehler der Bestapproximationen der Lösung auf die Approximationseigenschaften des Finite-Elemente-Raumes zurückgeführt und können mit dem Bramble-Hilbert-Lemma weiter abgeschätzt werden. Damit erhält man für sie Konvergenzordnungen von der räumlichen Gitterweite, wie sie auch für das elliptische Problem gelten.

Unter gewissen Voraussetzungen gelten die Argumente des Beweises auch für vektorwertige Probleme. Die Autoren formulieren das beispielhaft für lineare vektorwertige Probleme (Satz 10.1) und bemerken, dass sich auch der Beweis des oben dargestellten Satzes für nichtlineare Probleme auf vektorwertiges \mathbf{u} übertragen lässt.

5.3 Einzelheiten der Diskretisierung

5.3.1 Behandlung der Randelemente

Wird beim Übergang von (5.2) auf (5.3) $\varphi \in (C_0^\infty)^N$ gewählt, erhält man auf dem Inneren des Gebietes gültige Gleichungen, bei denen der Rand-Term $\int_{\partial\Omega} \mathbf{D}\nabla\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} da$ nicht sichtbar ist. Bei der Diskretisierung ist $\varphi \in X_h \subset H^1$, auch den Randpunkten sind Testfunktionen zugeordnet. Es wurde die Behandlung nicht-homogener und homogener Neumann-Bedingungen

$$(\mathbf{D}\nabla u)_i \cdot \mathbf{n} = h_i(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) \quad \text{auf} \quad \partial\Omega_{N,i} \quad (5.19)$$

implementiert, wobei diese Bedingungen aus physikalischer Sicht eine Bedingung an den Fluss modellieren. Die Bedingungen können für jede j -te Lösungskomponente und auf jedem Randsegment des Makrogitters unabhängig voneinander gewählt werden, wie es das Problem (5.1) erfordert.

Punkte, auf denen der Funktionswert einer Komponente festgelegt ist, sind keine Freiheitsgrade des Problems. Sie werden als Dirichlet-Randwerte bezeichnet, für sie gilt

$$u_j = g_j \quad (5.20)$$

und die Menge, auf denen diese Bedingung gilt, wird als $\partial\Omega_{D,j} \subset \overline{\Omega}$ bezeichnet. Wieder können die Bedingungen für jede j -te Lösungskomponente und auf jedem Randsegment des Makrogitters unabhängig voneinander gewählt werden.

Außerdem sind einige Randbedingungen für periodische Gebiete implementiert.

Neumann-Randbedingungen: Der Randterm verschwindet nur bei homogenen Randbedingungen. Für $g \neq 0$ muss er integriert und zu den entsprechenden Einträgen der rechten Seite hinzuaddiert werden.

Dirichlet-Randbedingungen: Diese werden folgendermaßen in das Gleichungssystem eingebunden: Ist u_i Dirichlet-Randwert zum i -ten Knoten, gilt also $u_i = g(x_i)$, wird die von der i -ten Matrixzeile gebildete Gleichung durch $u_i = g(x_i)$ ersetzt, indem man die Zeile durch e_i^T ersetzt und den Eintrag der rechten Seite auf den Wert von g setzt:

$$\begin{pmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \\ \vdots & \ddots & & \\ 0 & \cdots & 1 & 0 \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ g(x_i) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

Der Wert u_i fließt so beim Lösen des Systems mit ein, bleibt aber selbst unverändert.

Periodische Randbedingungen: In der Simulation auf der Mesoskala spielen periodische Randbedingungen eine große Rolle. Das simulierte Gebiet ist meist ein sogenanntes repräsentatives Volumen-Element (RVE), oft rechteckig, welches als Teilgebiet eines Makrogebietes angesehen wird und sehr klein im Vergleich zu diesem ist. Man nimmt an, dass es von Volumenelementen benachbart ist, die von gleicher Art sind, das Material also periodisch ist. Damit müssen alle Feldgrößen auf den korrespondierenden Rändern gleiche Werte annehmen, also zum Beispiel am oberen Rand die gleichen Werte angenommen werden wie am unteren und am rechten gleiche wie am linken für ein zweidimensionales rechteckiges Gebiet. Die Randwerte nennt man in dieser Situation auch *symmetrisch*.

Aus Gründen der Konsistenz mit dem Makroproblem müssen ausserdem Flüsse durch die Ränder den makroskopischen Flüssen entsprechen, genauso müssen Gesamtproduktionen im Gebiet gegebenenfalls makroskopischen Produktionen entsprechen. Dies bestimmt dann weitere Gleichungen durch die Randwerte.

Ist u_i periodischer Randwert zum Knoten an x_i , gibt es einen weiteren Punkt $x_{\tilde{i}} \in \partial\Omega$ mit $u(x_{\tilde{i}}) = u_i$ auf dem korrespondierenden Rand. Vorausgesetzt, dass bei der Gittergenerierung dafür Sorge getragen wurde, dass $x_{\tilde{i}}$ auch Knoten des Gitters ist, gilt also $u_{\tilde{i}} = u_i$, weshalb die Gleichung

$$u_{\tilde{i}} - u_i = 0 \quad (5.22)$$

eine Matrixzeile des Systems bilden kann.

Für die Finite-Elemente-Lösung $\mathbf{u}_h(x, t) = \sum_{k=1}^s \varphi_k(x) \mathbf{u}_k(x_k, t)$ bedeutet die Symmetrie, dass man die zum Randknoten $x_{\tilde{i}}$ gehörende Testfunktion $\varphi_{\tilde{i}}$ und die zu x_i gehörende Testfunktion φ_i als zwei Teile einer Testfunktion betrachten muss, denn die beiden Knoten können identifiziert werden. Die beiden Freiheitsgrade in $x_{\tilde{i}}$ und x_i liefern deshalb nur eine Gleichung des Typs (5.6), wobei die Testfunktion $\varphi_{\tilde{i}} + \varphi_i$ ist. Praktisch kann man dies durch Addieren von Zeile \tilde{i} des Systems zur Zeile i und anschließenden Ersatz der addierten Zeile durch (5.22) erreichen. Durch Matrixoperationen ausgedrückt geht das zu lösende System $\tilde{\mathbf{A}}$ und $\tilde{\mathbf{b}}$ aus der Steifigkeitsmatrix \mathbf{A} und rechter Seite \mathbf{b} durch

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & & \\ 0 & \cdots & 1 & \cdots & 1 & \cdots & 0 \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & 0 & & \\ & & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & & 1 \end{pmatrix} \mathbf{A} + \begin{pmatrix} 0 & \cdots & & & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & & \\ 0 & \cdots & 0 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ 0 & \cdots & -1 & & 1 & & \\ \vdots & & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{b}} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_i + b_{\tilde{i}} \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ b_s \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

hervor.

In *Alberta* sind äquivalent dazu schlicht diejenigen Freiheitsgrade auf dem Rand, in denen nach der periodischen Randbedingung gleiche Werte der Lösung angenommen werden müssen, identifiziert.

Randbedingungen für periodisches Material unter externen Flüssen Ein repräsentatives Volumenelement ist als Teil eines materialen Körpers stets den Einflüssen ausgesetzt,

welche aus dem umgebenden Material auf es wirken. In der Regel sind diese Einflüsse Teil des Problems, insbesondere bei der Mikro-Makro-Modellierung, bei der genau diese Wechselwirkungen zwischen mikroskopischen und makroskopischen Prozessen untersucht werden.

Flüsse, die auf der makroskopischen Skala im Material stattfinden, müssen durch das RVE hindurch. Sie lassen sich durch

$$\int_{\partial\Omega_{\text{links}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, da = - \int_{\partial\Omega_{\text{rechts}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, da = \mathbf{J}_{\text{extern}} \cdot \mathbf{n}_{\text{links}} \mu^{d-1}(\partial\Omega_{\text{links}}) \quad (5.24)$$

als Bedingungen an den Rand des RVE formulieren. Dabei ist μ^{d-1} das $d - 1$ -dimensionale Lebesgue-Maß. Entsprechendes gilt für den oberen und unteren Rand und im \mathbb{R}^3 für Vorder- und Rückseite des Würfels. Das Feld des Flusses auf der Makroskala wird also auf der Mikro-skala als divergenzfrei angesehen. Der Fluss behält insgesamt seine Richtung und Zufluss und Abfluss sind gleich groß, die Quellen auf der mikroskopischen Ebene bewirken also nur lokale Änderungen.

Im Rahmen echter Mehrskalenmodellierung treten sicherlich auch Randbedingungen ohne solche Einschränkung auf unbeeinflussten Durchfluss auf. Diese ließen sich als

$$\int_{\partial\Omega_{\text{rechts}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, da - \int_{\partial\Omega_{\text{links}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, da = \partial_x (\mathbf{J}_{\text{extern}})_x \mu^d(\Omega),$$

genauso für die anderen Dimensionen, ausdrücken. Im Rahmen dieser Arbeit kann darauf verzichtet werden.

Sind die Flüsse auf den korrespondierenden Rändern gleich, bedeutet das bei periodischen Materialparametern die Gleichheit der Gradienten. Diskret lauten sie:

$$\int_{\partial\Omega_{\text{links}} \cap \partial(\text{supp } \varphi_i)} \mathbf{D}\nabla \mathbf{u}_h \varphi_i \cdot \mathbf{n} \, da = - \int_{\partial\Omega_{\text{rechts}} \cap \partial(\text{supp } \varphi_{\tilde{i}})} \mathbf{D}\nabla \mathbf{u}_h \varphi_{\tilde{i}} \cdot \mathbf{n} \, da. \quad (5.25)$$

Diese Randbedingungen sind also letztendlich periodische Randbedingungen an die Gradienten der Lösung. Sie sind analog zu den periodischen Randbedingungen an die Lösung in das Gleichungssystem zu integrieren. Außerdem muss

$$\sum_i \int_{\partial\Omega_{\text{links}} \cap \partial(\text{supp } \varphi_i)} \mathbf{D}\nabla \mathbf{u}_h \varphi_i \cdot \mathbf{n} \, da = \int_{\partial\Omega_{\text{links}}} \mathbf{J}_{\text{extern}} \cdot \mathbf{n} \, da \quad (5.26)$$

als zusätzliche Zeile zum System hinzugefügt werden, um den gewünschten makroskopischen Fluss zu gewährleisten.

Die periodischen Randbedingungen für Flüsse müssen in Zukunft wegen ihrer Bedeutung für die Mikro-Makro-Modellierung implementiert werden.

Bemerkung 5.2. Als Beispiel einer Neumann-Bedingung, die sich sinnvoll in $h = \hat{h}u + \tilde{h}$ aufspalten lässt, sei die *Robin*-Bedingung beschrieben. So wird eine Neumann-Bedingung bezeichnet, bei der der Fluss affin-linear von der Lösung abhängt, z.B. $\mathbf{J}_j \cdot \mathbf{n} = \tilde{c}(u_j - u_{j,\text{ext}})$ oder

$$\partial_n u_j = c(u_j - u_{j,\text{ext}}) \quad \text{auf } \partial\Omega. \quad (5.27)$$

Dies beschreibt zum Beispiel näherungsweise den Wärmeübergang zwischen einem Festkörper und einem Fluid der Temperatur u_{ext} . Wie \hat{h} und \tilde{h} zu Systemmatrix und rechter Seite beitragen, entnimmt man Gleichung (5.9). In den in dieser Arbeit behandelten numerischen Problemen kommt diese Bedingung nicht vor.

5.4 Algorithmus und Implementierung

5.4.1 Besondere Anforderung Vielkomponentigkeit

Als Basis der Implementierung der FEM-Methode wurde die Bibliothek *Alberta* gewählt. Die vom vielkomponentigen Multiphasenfeldmodell geforderten Ansprüche können von den *Alberta*-Standardmethoden nur schwer erfüllt werden, sie sind nicht für diese Zwecke konstruiert. Die zur Berechnung z.B. des aus (5.7) gebildeten Gleichungssystems nötigen zeilenweisen Operationen für mehrkomponentige Systeme sind nur für $N = d$ mit der räumlichen Dimension d realisiert. Die Möglichkeiten zur Implementierung vielkomponentiger gekoppelter Probleme mussten also verbessert werden.

Physikalische Parameter wurden aus dem Code der vorhandenen numerischen Methoden herausgelöst, um beides voneinander abzukoppeln und so unter Nutzung einer objektorientierten Sprache modularisieren zu können. Damit ist gleichzeitig die Schaffung vieler Instanzen von FE-Problemen ermöglicht, ohne Methoden wie Assemblierung und Schätzung im Code kopieren zu müssen, welches vormals oft praktiziert wurde. Entstanden sind in C++ geschriebene Klassen, mit deren Hilfe man physikalischen Systeme hoher Komponentenanzahl, die auch im Differentialoperator gekoppelt sind, diskretisieren kann. Die Methoden an sich wurden, sofern nicht anders vermerkt, durch Verallgemeinerung der ursprünglichen *Alberta*-Methoden auf mehrere Lösungskomponenten gewonnen, im Wesentlichen wurden dafür Vektoren und Matrizen anstatt durch die vorgesehenen *Alberta*-Strukturen wie `DOF_MAT`, `DOF*_VEC` etc. als $N \times N$ -System von Blockmatrizen mit N -fachen `DOF*_VEC`-Vektoren dargestellt und die Methoden ebenfalls auf diese verallgemeinert.

5.4.2 Fehlerindikatoren

Es bezeichne τ die Zeitschrittweite. Die in dieser Arbeit verwendeten Fehlerindikatoren gehen auf Fehlerschätzer von Verfürth, veröffentlicht unter Anderem in [Ver94], zurück.

Das dort betrachtete parabolische Problem hat die Form

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_t - \operatorname{div} a(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nabla \mathbf{u}) &= \mathbf{b}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \nabla \mathbf{u}) && \text{auf } \Omega \times (t_0, t_{\text{end}}] && (5.28) \\ \mathbf{u}(\mathbf{x}, t_0) &= \mathbf{u}_0 && \text{auf } \bar{\Omega} \times \{t_0\} && \\ \mathbf{u} &= 0 && \text{auf } \partial\Omega_D \times (t_0, t_{\text{end}}], && (5.29) \end{aligned}$$

wobei vektorielles \mathbf{u} ausdrücklich zugelassen ist. Es wird mit Raum-Zeit-Finiten Elementen diskretisiert. Das ϑ -Schema nach Gleichung (5.2) und die in dieser Arbeit verwendeten Finiten Elemente können als solche Elemente aufgefaßt werden [Ver94, Abschnitt 4, *Relation to Runge-Kutta schemes*]. Als abstraktes Problem wird die Aufgabe als $F(\mathbf{u}) = 0$ notiert, die diskretisierte Aufgabe als $F_h(\mathbf{u}_h) = 0$. Unter geeigneten Voraussetzungen an Ω , a und \mathbf{b} gilt dann eine Fehlerabschätzung

$$\|\mathbf{u} - \mathbf{u}_h\|_{L^r(0, t_{\text{end}}; L^p(\Omega))} \leq c \{ \eta_2 + \varepsilon_2 + \|F_h(\mathbf{u}_h)\| \} \quad (5.30)$$

mit

$$\eta_l = \left\{ \sum_{j=1}^{N_\tau} \left\{ \sum_{T_i^j} \eta_{Q_i^j, \pi, l}^\pi \right\}^{\frac{p}{\pi}} \right\}^{\frac{1}{p}} + \left\{ \sum_{j=1}^{N_\tau} \left\{ \sum_{T_i^j} \eta_{Q_i^j, \rho, l}^\rho \right\}^{\frac{p}{\rho}} \right\}^{\frac{1}{p}} \quad (5.31)$$

Dabei ist $Q_i^j = T_i \times [t_j, t_{j+1})$, N_τ die Anzahl der Zeitintervalle, die erste Summe geht also über die Zeitschritte, die zweite über alle Simplexes des jeweiligen Gitters. Die Elementschätzer $\eta_{Q_i^j, \pi, l}$ sind durch

$$\begin{aligned} \eta_{Q_i^j, \pi, l} &= h_{T_i}^l \|\partial_t \mathbf{u}_h - \operatorname{div} a_h(\mathbf{x}, \mathbf{u}_h, \nabla \mathbf{u}_h) - \mathbf{b}_h(\mathbf{x}, \mathbf{u}_h, \nabla \mathbf{u}_h)\|_{L^p(J_j; L^\pi(T_i))} \\ &\quad + h_{T_i}^{\frac{1}{\pi} + l - 1} \|\mathbf{n}_E [a_h(\mathbf{x}, \mathbf{u}_h, \nabla \mathbf{u}_h)]_E\|_{L^p(J_j; L^\pi(\partial T_i \partial \Omega))} \\ &\quad + h_{T_i}^l \tau_j^{-1 + \frac{1}{p}} \|\mathbf{u}_h(\cdot, t_j + 0) - \mathbf{u}_h(\cdot, t_j - 0)\|_{L^\pi(T_i)} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Dabei können π und p unter Beachtung von $p \geq \max(\pi, \rho)$ beliebig gewählt werden. Der Elementschätzer $\eta_{Q_i^j, \rho, l}$ hat gleiche Gestalt, allerdings ist in obigem Ausdruck überall π durch ρ zu ersetzen, Potenzen der Gitterweite sind um 2 zu verringern und im dritten Summanden steht $\tau_j^{\frac{1}{p}}$ statt $\tau_j^{-1 + \frac{1}{p}}$.

Der Term ε_l besteht aus Normen von Approximationsfehlern von $a - a_h$ und $b - b_h$. Diese sind im Wesentlichen der Quadratur geschuldet und sind damit von höherer Ordnung in h als η_l . Das Residuum der diskreten Aufgabe $F_h(\mathbf{u}_h)$ ist im Allgemeinen klein: Für die exakte Lösung der diskreten Aufgabe ist $F_h(\mathbf{u}_h) = 0$. Rundungsfehler und besonders der Fehler des iterativen Lösers des Gleichungssystems, der nach Abbruch bleibt, verhindern diese Gleichheit.

Indikator für den räumlichen Diskretisierungsfehler

Aus dem in Gleichung (5.30) gegebenen Fehlerschätzer wird der vom elementweisen Residuum abhängige Term $\eta_{Q_i^j, \pi, l}$ als Grundlage für den Fehlerindikator verwendet. Wie oben dargestellt ist der Term $F_h(\mathbf{u}_h)$ klein und gitterunabhängig und der Term ε von höherer Ordnung in der Gitterweite h , weshalb beide Terme zur Gitterbewertung nicht betrachtet werden.

Der verwendete Indikator für einen Simplex T hat die Form

$$\begin{aligned} \eta_T^2 &= C_0^2 h_T^4 \left\| \mathbf{F} \frac{\mathbf{u}_h^{l+1} - I^{l+1} \mathbf{u}_h^l}{\tau_{l+1}} - \nabla \cdot \mathbf{D} \nabla \mathbf{u}_h^{l+1} + \mathbf{e}(\mathbf{u}_h^{l+1}, x, t_{l+1}) - \mathbf{f}(x, t_{l+1}) \right\|_{L^2(T)}^2 \\ &\quad + C_1^2 h_T^3 \left(\sum_{\Gamma \subset \partial T \cap \Omega} \left\| [\nu \cdot \mathbf{D} \nabla \mathbf{u}_h^{l+1}] \right\|_{L^2(\Gamma)}^2 + \sum_{\Gamma \subset \partial T \cap \Gamma_N} \left\| \nu \cdot \mathbf{D} \nabla \mathbf{u}_h^{l+1} \right\|_{L^2(\Gamma)}^2 \right). \end{aligned} \quad (5.33)$$

Dies entspricht dem Integranden des durch die ersten beiden Summanden gegebenen Integrals über das Zeitintervall von $\eta_{Q_i^j, \pi, l}$ zu $\pi = 2$, wobei nun auch die bei Problemen mit homogenen Neumann-Randbedingungen auftretenden Beiträge an den auf dem Neumann-Rand liegenden Kanten berücksichtigt sind. Er ist in der Bibliothek *Alberta* standardmäßig für skalares u_h implementiert [SS05, Abschnitt 3.14.2]. In dieser Darstellung wurde die numerische Lösung $u_{h,n}$ durch $\mathbf{u}_{h,n}$ ersetzt, wogegen laut [Ver94] keine Einwände bestehen, und das Residuum in der in unserem Code vorliegenden, durch Problem (5.1) bestimmten Form eingefügt.

Der Indikator η wird für jede Komponente der Lösung geschätzt und ist somit hier ein N -dimensionaler Vektor, und so kann der Indikator jeder Komponente separat bewertet, insbesondere als Verfeinerungskriterium herangezogen werden. Obwohl die Schätzung für die

Norm des Fehlers gedacht ist, ist unmittelbar klar, dass die komponentenweise Bewertung der Schätzung nicht schlechter sein kann als die Bewertung der Norm. Andersherum kann die komponentenweise Wertung verhindern, dass ein Fehler in einer Komponente geringen Betrages, welcher ja im Allgemeinen Einfluss auf andere Komponenten nimmt, durch das Summieren bei der Berechnung der Norm untergeht.

Für jede Komponente der Lösung kann eine Toleranz festgelegt werden.

In der Bibliothek *Alberta* ist auch standardmäßig ein Schätzer für den bei der Interpolation auf das gröbere Gitter bei Vergrößerung entstehenden Fehler implementiert. Er garantiert, dass der Fehler durch diese Interpolation ohne Rechnung klein bleibt. Auf seinen Einsatz wurde verzichtet, stattdessen wurde das Kriterium für die Vergrößerung strenger gesetzt als üblich.

Indikator für den zeitlichen Diskretisierungsfehler

Der standardmässige zeitadaptive Algorithmus von *Alberta* berechnet als Schätzung für den Zeitfehler

$$\eta_t = \|u_h(t_i) - u_h(t_{i-1})\|_{L^2}. \quad (5.34)$$

Dieser Indikator geht auf den dritten Summanden von $\eta_{Q_i^j, \pi, l}$ aus dem in Gleichung (5.30) gegebenen Fehlerschätzer zurück. Seine Berechnung ist auch für mehrkomponentige Lösungen sinnvoll, weshalb die Berechnung von

$$\eta_t = \|\mathbf{u}_h(t_i) - \mathbf{u}_h(t_{i-1})\|_{L^2}. \quad (5.35)$$

implementiert und zur Bestimmung der Zeitschrittweite herangezogen wurde.

5.4.3 Der zeitlich und räumlich adaptive Algorithmus

Ausgangspunkt des adaptiven Algorithmus ist ein *Alberta*-Standardalgorithmus, welcher in [SS05] als zeitlich und räumlich adaptiver Algorithmus eingeführt wird und dort unter Algorithmus 1.25 in Pseudocode dargestellt ist. Zur Diskussion ist eine kurze Beschreibung unumgänglich:

Auf dem Gitter des vorherigen Zeitschrittes \mathcal{S}_{n-1} wird die Gleichung zur aktuellen Zeit $t_n = t_{n-1} + \tau$ gelöst. Der räumliche und zeitliche Fehler wird geschätzt. Wird die Zeittoleranz überschritten, wird die Zeitschrittweite durch Multiplikation mit einem vom Nutzer festgelegten, konstanten Wert reduziert und die Rechnung auf gleichem Gitter wiederholt.

Ist die Zeittoleranz erreicht, wird das Gitter anhand des räumlichen Fehlerindikators verfeinert, wenn nötig³ und in diesem Falle die Lösung auf dem neuen Gitter berechnet und im Anschluss daran die Fehlerindikatoren. Der Indikator des Zeitfehlers wird berechnet⁴. Ist er größer als die zeitliche Toleranz, wird wie zu Beginn die Zeitschrittweite so lange verkleinert, bis der Indikator weit genug reduziert ist. Dann wird der gesamte räumliche Fehler mit der räumlichen Toleranz verglichen, und gegebenenfalls wird der Algorithmus von der Adaption des Gitters an wiederholt. Ist der räumliche Fehler hinreichend klein, wird der Zeitschritt geschlossen und der nächste beginnt.

Dieser Algorithmus hat drei offensichtliche Schwächen:

³zur Strategie der Verfeinerung siehe 5.4.4.

⁴Der Zeitfehler kann durch die mangelhafte numerische Lösung auf einem unzureichend verfeinerten Gitter verborgen geblieben sein.

- die strikte Trennung von räumlicher und zeitlicher Adaption. Die Lösung ist stetig, bei hinreichend glattem f stetig differenzierbar, in der Zeit. Die numerische Lösung verliert mit steigender Zeitschrittweite an Genauigkeit, doch der Indikator η zu dieser Lösung wird nicht unbrauchbar, wenn zu einem τ die Zeittoleranz nicht eingehalten wird, er verliert nur ebenfalls an Genauigkeit. Erfahrungsgemäß ist sie trotzdem wertvoll. Analog gilt für den zeitlichen Schätzer, dass man in der Regel auch anhand einer auf schlechtem Gitter berechneten Lösung eine sinnvolle Schätzung erhält. Dafür spricht auch, dass die Integration der Terme der Form $\|\mathbf{u}_{h,n} - \mathbf{u}_{h,n-1}\|$ selbstverständlich mit der Interpolation auf das neue Gitter $I_n \mathbf{u}_{h,n-1}$ arbeitet und die Schätzung durch die Gitterverfeinerung kaum an Genauigkeit gewinnt.
- die fehlende Verwertung von Indikatoren aus dem vorangegangenen Zeitschritt. Der Algorithmus lässt außer Acht, dass aus dem vorhergehenden Zeitschritt bereits ein an die alte Lösung angepasstes Gitter und eine angepasste Zeitschrittweite vorliegen. Die alte Lösung ist aber, hinreichend glatte rechte Seite vorausgesetzt, nicht weit von der zu erwartenden neuen entfernt, aus genau dem Grund, dass die Zeitschrittweite dort kontrolliert wurde, deshalb sagen Indikatoren bezüglich dieser auch etwas über die Eignung von Gitter und Zeitschrittweite für den aktuellen Zeitschritt.
- der Indikator für den Zeitfehler wird nur zur Entscheidung herangezogen, *ob* diese angepasst wird, dabei könnte sein Betrag dazu herangezogen werden, *wie* weit die Zeitschrittweite angepasst werden muss.

Der Algorithmus ist so konstruiert, als wäre die Lösung des alten Zeitschrittes weitgehend unbrauchbar und als müssten Gitter- und Schrittweiten in jedem Schritt in hohem Maße angepasst werden. Wenn der zeitliche Fehler einer Kontrolle unterliegt, ist dies natürlich nicht der Fall.

Es wurde ein eigener Algorithmus entworfen, der die Schätzungen des vorangegangenen Zeitschrittes nutzt und Zeitschrittweite und Gitter im selben Schritt anpasst.

Neuer adaptiver Algorithmus für parabolische Probleme

Das diskrete Gleichungssystem wird zu Beginn des Zeitschrittes gelöst und die Fehlerindikatoren berechnet. Das Gitter wird zur Verfeinerung markiert und verfeinert, die Zeitschrittweite gemäß 5.4.5 angepasst, unabhängig davon, ob die räumliche oder zeitliche Toleranz überschritten wurde. Ist keine der Toleranzen verletzt, wird mit den angepassten Gitterweiten ohne neue Rechnung der nächste Zeitschritt begonnen, ist eine der Toleranzen verletzt, wird der Zeitschritt mit den neuen Gitterweiten wiederholt. Da zur numerischen Lösung des nächsten Zeitschrittes noch einmal der Indikator berechnet wird, ist der Fehler trotz der Bewertung des Gitters am alten Zeitschritt voll kontrolliert. Die Verwendung des Indikators einer mäßig guten, weil alten Lösung kann also nützen, schaden bezüglich des Aufwandes kann sie nur, falls der Indikator wirklich nichtssagend sein sollte, und irreparabel schaden, also echten Informationsverlust verursachen, nur dann, wenn anhand einer schlechten Schätzung vergrößert wird. Dem kann man effizient durch eine zusätzliche Verkleinerung der Schranke, ab der ein Element beim Wechsel von einem Zeitschritt auf den nächsten zur Vergrößerung markiert wird, entgegenwirken.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Standardalgorithmus immer am Beginn des Zeitschrittes einmal auf altem Gitter nur für die Adaption rechnet und diese Lösung dann verwirft,

während im neuen Algorithmus erstens nur bei Nichteinhalten der Toleranz erneut gerechnet wird und zweitens die realistische Chance besteht, dass das Gitter aufgrund der Bewertung der alten Lösung hinreichend gut ist. Es zeigt sich, dass kaum oder keine Wiederholungen nötig sind, da die Schätzung des vorangegangenen Zeitschrittes zur Fehlerprophylaxe ausreicht. Die Ersparnis an Rechenaufwand beträgt daher für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Probleme rund 50%.

In der Bibliothek *Alberta* ist auch standardmäßig ein Schätzer für den bei der Interpolation auf das gröbere Gitter bei Vergrößerung entstehenden Fehler implementiert. Er garantiert, dass der Fehler durch diese Interpolation ohne Rechnung klein bleibt. Auf seinen Einsatz wurde verzichtet, stattdessen wurde das Kriterium für die Vergrößerung strenger gesetzt als üblich.

5.4.4 Räumliche Verfeinerungsstrategien

Als Teil des zeitlich und räumlich adaptiven Algorithmus benötigt man eine räumliche Verfeinerungsstrategie. In *Alberta* sind vier Strategien implementiert [SS05, Abschnitt 1.5.2]). Da eine Diskussion nötig ist, sind sie hier beschrieben.

1. GR (*global refinement*): Ist die Summe aller elementweisen Fehlerindikatoren größer als ein bestimmter Bruchteil der Toleranz, wird das Gitter global verfeinert.
2. MS (*maximum strategy*): Ein Element wird zum Verfeinern markiert, wenn der Fehlerindikator dort einen bestimmten Teil des größten auf dem Gitter berechneten Fehlerindikators überschreitet.
3. ES (*equidistribution strategy*): Ein Element wird zum Verfeinern markiert, wenn der Fehlerindikator dort einen bestimmten Teil des *zulässigen* elementweisen Fehlers (d.h. von $Toleranz/\#S$) überschreitet.
4. GERS (*guaranteed error reduction strategy*): Es werden so lange Simplizes zum Verfeinern markiert, bis die Summe aller Indikatoren auf den markierten Elementen einen bestimmten Anteil am Gesamtindikator erreicht.

In den mehrkomponentigen Systemen, die hier betrachtet werden, wird die Verfeinerung hinsichtlich jeder Komponente durchgeführt, das heißt, ein Element wird dann verfeinert, wenn dies hinsichtlich einer der Komponenten als nötig erscheint. Strategie GR ist keine lokale Verfeinerungsstrategie und hauptsächlich deswegen implementiert, um den Erfolg der lokalen Verfeinerungsstrategien durch Vergleich mit der globalen Verfeinerung prüfen zu können. Strategie MS ist ein naheliegendes, simples Kriterium. Es zeigt sich schnell, dass es für parabolische Probleme ungeeignet ist: Da im Zeitschritt n bereits die Simplizes mit hohem Fehlerindikator verfeinert wurden und die numerische Lösung in Zeitschritt $n + 1$ nicht allzu stark verändert ist, gibt es auch in diesem neuen Zeitschritt viele Simplizes mit ähnlich hohem Indikator, von denen dann bei dieser Strategie zu viele verfeinert werden, denn der maximale Fehlerindikator ist vom letzten Zeitschritt her nahe an der Masse der elementweisen Indikatorwerte.

Die Strategie ES zeigt dieses Fehlverhalten nicht, denn die Toleranz bestimmt das Verfeinerungskriterium. Sie erkennt trotzdem Elemente, in denen der Fehler zu wachsen droht.

Die Strategie GERS ist für parabolische Probleme nicht gedacht, dort ist eine garantierte Fehlerreduktion allenfalls zur Untersuchung von Konvergenzordnung nötig, denn das Gitter

aus dem vorherigen Zeitschritt liefert bereits eine gute numerische Lösung und es kommt jetzt darauf an, die Teile des Gitters zu finden, die nicht mehr gut genug sind, und nicht darauf, den Fehler auf einen bestimmten Anteil zu reduzieren. Ihr Aufwand ist auch etwas höher. Auf ihren Einsatz wurde verzichtet.

5.4.5 Steuerung der Zeitschrittweite

Als Indikator für den zeitlichen Fehler dient der Ausdruck

$$\eta_t = \|\mathbf{u}_h(t_i) - \mathbf{u}_h(t_{i-1})\|_{L^2} \quad (5.36)$$

Während beim Standardalgorithmus bei Über(beziehungsweise Unter-)schreiten der Toleranz die Schrittweite mit einem festen Faktor multipliziert wird, wird nun die Schätzung zur Bestimmung der neuen Schrittweite direkt verwendet. Der Vorschlag dazu stammt von Deuffhard und Bornemann, in [DB94], S. 169, geben sie

$$\tau_{\text{neu}} \sim \left(\frac{\rho \cdot \text{tol}}{\eta_t} \right)^{1/(p+1)} \tau_{\text{alt}} \quad (5.37)$$

mit der zeitlichen Integrationsordnung p und einem wählbaren Faktor ρ an.

5.4.6 Anordnung der Komponenten im System

Das resultierende Gleichungssystem kann in der folgenden Form als Blockmatrixsystem dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} (\mathbf{B})_{1,1} & \cdots & (\mathbf{B})_{1,N} \\ & \ddots & \\ (\mathbf{B})_{N,1} & \cdots & (\mathbf{B})_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1(x_0) \\ \vdots \\ u_1(x_n) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_2(x_0) \\ \vdots \\ u_2(x_n) \end{pmatrix} \\ \vdots \\ \begin{pmatrix} \vdots \\ u_N(x_n) \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1(x_0) \\ \vdots \\ f_1(x_n) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} f_2(x_0) \\ \vdots \\ f_2(x_n) \end{pmatrix} \\ \vdots \\ \begin{pmatrix} \vdots \\ f_N(x_n) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

In dieser Anordnung ist das System auch implementiert.

Kapitel 6

Multiphasenfeld-Modelle

6.1 Das Phasenfeld zur Darstellung von Materialzuständen

Beim Multiphasenfeldmodell wird das Vorhandensein eines von N verschiedenen Zuständen in einem Gebiet Ω (Material) durch eine N -komponentige Phasenfeldfunktion $\Psi : \Omega \times [t_0, t_1) \mapsto \mathbb{R}^{N,+}$ abgebildet. Der Funktionswert jeder Komponente i kann als Massen- oder Volumenanteil der Phase i im Material angesehen werden. Es ist also $0 \leq \Psi_i \leq 1$ für alle i , wobei wie in (4.3) $\Psi_i = 1$ bedeutet, dass sich das Material am Punkt x im Zustand i befindet, $\Psi_i = 0$ die komplette Abwesenheit des Zustandes i bezeichnet und alle Punkte mit $0 < \Psi_i < 1$ als der Grenzfläche oder Grenzregion zur Phase i zugehörig betrachtet werden. Das Material muss sich über diese N Zustände verteilen. Wegen der Massenerhaltung muss das Modell so konstruiert werden, dass

$$\sum_{i=1}^N \Psi_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^N \dot{\Psi}_i = 0 \quad \text{für alle } x \in \Omega, \quad t \in [t_0, t_1) \quad (6.1)$$

gilt. Die Menge

$$\mathcal{G}^N := \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1) \longrightarrow \mathbb{R}^{N,+} \mid \sum_{i=1}^N \Psi_i = 1 \right\} \quad (6.2)$$

bezeichnet man wie in Definition 3.15 eingeführt als Gibbs'schen Simplex, in ihm soll die Lösung liegen, in seinem Tangentialraum $\mathcal{T}\mathcal{G}^N$ muss dann die Zeitableitung der Lösung liegen. Die Gleichungen 6.1 sind genau 3.85 und 3.86, und die Modellierung als Mehrphasenfeld folgt den dortigen Überlegungen.

6.1.1 Energiefunktional und Minimierung

Man erhält Entwicklungsgleichungen für die Ψ_i von der Form (3.34) durch die Minimierung (bzw. Maximierung) eines Energiefunktionals, traditionell der Gibbs'schen freien Energie G (2.43) oder der freien Energie F (2.27) gemäß Aufgabe (2.28). Diese Herangehensweise ist äquivalent zum Lösen der Aufgabe aus Bemerkung 2.7 für ein System, welches aus einem Reservoir und einem sehr viel kleinerem Untersystem besteht, welches der eigentliche Untersuchungsgegenstand ist.

Es ist bemerkenswert, dass Potentiale gleicher oder ähnlicher Gestalt von unterschiedlichen Autoren verschieden bezeichnet werden, zum Beispiel einmal als Entropie und einmal als freie

Energie. Die Autoren Penrose und Fife haben in [PF90] einen ersten Versuch unternommen, das verwendete Potential thermodynamisch zu erklären und in Entropie und innere Energie aufzuspalten. Bezüge auf ihr Papier finden sich reichlich, und der Begriff thermodynamische Konsistenz gehört inzwischen zum Standardrepertoire der betreffenden Schriften. Praktisch äußert sich das meist nicht darin, dass eine genaue Zuordnung der Terme des Potentials zu physikalischen Energien und Entropien vorgenommen wird. In [BS96, Kap.4] findet sich zum Beispiel eine Aufschlüsselung über in Frage kommende Potentiale, jedoch nur eine Beschreibung der Helmholtzschen freien Energie und keine Angaben, wie man andere Potentiale aus dieser erhält.

Die Autoren von [PE92] definieren die Gibbs'sche freie Energie und minimieren sie für p und $T = \text{const}$, die von [BS96] nennen ebenfalls diese Voraussetzungen, sprechen aber von der Helmholtzschen freien Energie F . Ebenso ist es bei [Emm03] und Britta Nestler. Stinner [Sti06, Kap.2] verwendet die Entropie, berechnet die Differentialgleichungen aber mit Hilfe der Dichte f , scheinbar weil er die freie Energie nicht in Entropie und innere Energie aufspalten möchte.

In diesem Kapitel geht es allerdings zunächst um die Wirkung der einzelnen Terme, die physikalische Einordnung ist Gegenstand von Kapitel 7.

Die Ginzburg-Landau'sche Potentialdichte

Wir bezeichnen das Energiefunktional vorläufig mit P , womit G , F oder bei manchen Autoren die Entropie¹ S gemeint sein kann. An Stelle der auf der Untermannigfaltigkeit der Grenzfläche definierten Oberflächenenergie aus Abschnitt 4.1 tritt eine auf ganz Ω definierte, allerdings abseits der Grenzfläche verschwindende *Ginzburg-Landau'sche* Potentialdichte, ursprünglich *Ginzburg-Landau'sche* freie Energiedichte genannt (siehe [BS96]) zusammen mit der konventionellen freien oder Gibbs'schen freien Volumenenergiedichte f bzw g aus (4.1) beziehungsweise der Entropiedichte s (wir verwenden hier ersetzend p)

$$\begin{aligned}
 P &: \mathcal{G} \times (T\mathcal{G})^d \longrightarrow \mathbb{R} \\
 \text{oder } P &: \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow \mathbb{R}^{N,+} \right\} \times \left\{ \nabla \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow (\mathbb{R}^d)^{N,+} \right\} \longrightarrow \mathbb{R} \\
 P &= \int_{\Omega} \sigma \left(\varepsilon a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) \right) + p \, dx.
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Die Oberflächenenergie aus (4.1) ist in diesem Modell also durch

$$P^{GB} = \sum_i^N \sum_j^N \int_{\partial\Omega_i \cap \partial\Omega_j} \sigma_{ij}^{GB} \, d\mathcal{H}^{d-1} = \int_{\Omega} \sigma \left(\varepsilon a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) \right) \, dx \tag{6.4}$$

gegeben. Der Faktor $\sigma \in \mathbb{R}$ erlaubt es, die Höhe der Grenzflächenenergie im Verhältnis zur Volumen-Potentialdichte p zu bestimmen².

¹Die Bezeichnung eines Funktionals der im folgenden beschriebenen Gestalt als Entropie findet in der Physik allerdings keine Stütze, siehe hierzu Kapitel 7.

² Man findet ([GNS98], [FG78]) oft die Definition

$$\sigma_{ik} = \inf \left\{ 2 \int_{-1}^1 \sqrt{a(p, p' \otimes \mathbf{1})} \sqrt{w(p)} \mid p : [-1, 1] \mapsto \mathcal{G}^N \text{ lipschitzstetig} \right\}$$

Stehen mathematische Untersuchungen im Vordergrund vor physikalischen, findet man oft die Darstellung

$$P : \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow \mathbb{R}^{N,+} \right\} \times \left\{ \nabla \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow (\mathbb{R}^d)^{N,+} \right\} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$P = \int_{\Omega} \varepsilon a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) + \tilde{p} dx. \quad (6.5)$$

Die Eigenschaften der beiden Grenzflächenpotentialbeiträge a und w werden in Vereinbarung 6.2 erläutert.

Entwicklungsgleichungen

Wie im Kapitel 3 beschrieben werden Entwicklungsgleichungen für das System der Phasenvariablen durch die Onsager-Relation (3.33)

$$\dot{\Psi} = \pm \mathbb{M} \frac{\delta P}{\delta \Psi} = \pm \mathbb{M} (\nabla_{\Psi} P) \quad (6.6)$$

mit einer Relaxationsmatrix \mathbb{M} und den durch

$$\left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \varphi \right\rangle = \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp} \varphi} p(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0} \quad (6.7)$$

gegebenen Funktionalableitungen (siehe Formel (D.72) aus dem Anhang) gewonnen. Die Testfunktion $\varphi \mathbf{e}_i : \Omega \longrightarrow \mathbb{R}^N$ ist die wie in (D.72) definierte vektorwertige Funktion, bei der die i -te Komponente gleich φ ist und alle anderen verschwinden.

Damit sind die Phasenvariablen keinem Fluss im Sinne von 2.1.3 unterworfen.

Je nach Modellierung kann die Mobilitätsmatrix auch ein Vielfaches der Identität sein, siehe Abschnitt 3.9. Enthält das System auch konservierte Variablen mit Flüssen, gehorcht das vollständige System den Entwicklungsgleichungen (3.34)

$$\partial_t(\Psi, \varphi) = \pm \mathbb{M} (\nabla_{(\Psi, \varphi)} P) \mp \nabla \cdot \overline{\mathbb{M}} \nabla (\nabla_{(\Psi, \varphi)} P). \quad (6.8)$$

6.1.2 Forderungen an Entwicklungsgleichungen und Potential

Gibbs'scher Simplex und Tangentialraum

Gleichung (6.1) muss für alle t Gültigkeit behalten. Mit dem wie in (3.15) eingeführten Tangentialraum von \mathcal{G}

$$T\mathcal{G} := \left\{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \longrightarrow \mathbb{R}^N \mid \Psi \cdot \mathbf{1} = \sum_{i=1}^N \Psi_i = 0 \quad \text{für alle } x \in \Omega \right\}, \quad (6.9)$$

muss ein sinnvolles Modell

$$\dot{\Psi} \in T\mathcal{G} \quad \text{für } \Psi \in \mathcal{G} \quad (6.10)$$

für die Energiedichte der Grenzfläche. Dieses Infimum über alle möglichen Grenzflächenprofile ist durch Erkenntnisse aus der asymptotischen Entwicklung motiviert, siehe [?], Kap. 8.3.3

erfüllen. In Abschnitt 3.9 werden drei verschiedene Möglichkeiten diskutiert, dies zu realisieren. Alle diese Möglichkeiten werden im Folgenden auf das Phasenfeldmodell angewendet. Das größte Gewicht kommt den Modellen zu, bei denen die Mobilitätsmatrix \mathbb{M} die Volumenerhaltung realisiert. Sie muss dann die in in Folgerung 3.16 festgelegten Eigenschaften besitzen, also symmetrisch sein und $\mathbb{M}\mathbf{1} = \mathbf{0}$ erfüllen, und zur Sicherstellung positiver Semidefinitheit treffen wir die

Vereinbarung 6.1. Die Mobilitätsmatrix für die Phasengleichungen wird so gewählt, dass die Komponenten $(m_{ii}) > 0$ und $(m_{ij}) < 0$ für $i \neq j$ erfüllen, womit die Bedingungen von Satz 3.17 erfüllt sind und \mathbb{M} positiv definit ist.

Reine Phasen als lokale Extrema des Potentials

Da reine Phasen ($\Psi = \mathbf{e}_i$) sich nicht spontan umwandeln sollen, also als metastabile Punkte modelliert werden sollen, muss bei verschwindenden Gradienten von Ψ $\dot{\Psi}(\mathbf{e}_i) = \mathbf{0}$ für alle i und t gelten. Modelliert man ohne Projektion auf den Gibbs'schen Simplex, müssen also bei verschwindendem Gradienten von Ψ o.B.d.A. die Minima von P auf dem betrachteten Bereich in $\Psi = \mathbf{e}_i$ liegen, bei Durchführung einer Projektion müssen die δ_i auf dem Gibbs'schen Simplex minimale Werte von P besitzen.

6.1.3 Gestalt der Beiträge a und w

Während die Potentialdichte abseits der Grenzfläche durch die thermodynamischen Volumenergiedichten der reinen Phasen erklärt sind, bedürfen die Ausdrücke a und w der Spezifikation.

Vereinbarung 6.2. Wir fordern für $a : \mathcal{G} \times (T\mathcal{G})^d \rightarrow \mathbb{R}$

$$a(\Psi, X) \geq 0 \quad \text{für alle } (\Psi, X) \in \mathcal{G} \times (T\mathcal{G})^d, \quad (6.11)$$

$$a(\Psi, \varepsilon X) = \varepsilon^2 a(\Psi, X) \quad \text{für alle } (\Psi, X) \in \mathcal{G} \times (T\mathcal{G})^d, \quad \varepsilon \in \mathbb{R} \quad (6.12)$$

$$\lim_{d(x_1, x_2) \rightarrow 0} \int_{\omega} a(\Psi, \nabla \Psi) dx \rightarrow \infty \quad \text{für alle } \omega : \quad (6.13)$$

es gibt ein $x_1, x_2 \in \omega : \Psi(x_1) = \mathbf{e}_i \wedge \Psi(x_2) = \mathbf{e}_j$.

Die dritte Eigenschaft sagt aus, dass in einem Gebiet, in dem ein Übergang von der i -ten zur j -ten, $i \neq j$, stattfindet, der Energiebeitrag unbeschränkt wächst, wenn die Grenzfläche schmal wird. Für w soll

$$\begin{aligned} w(\mathbf{e}_i) &= 0 \\ w(\Psi) &> 0 \quad \text{für alle } \Psi \neq \mathbf{e}_i \quad (\text{bzw. } \Psi \in \mathcal{G} \neq \mathbf{e}_i) \end{aligned} \quad (6.14)$$

gelten.

Damit ist durch w gewährleistet, dass die \mathbf{e}_i Minima der Energie sind und insbesondere $\dot{\Psi}(\mathbf{e}_i) \sim \nabla_{\Psi} P = \mathbf{0}$ ist. Der Term a erhält dank seiner dritten Eigenschaft eine räumliche Ausdehnung des Übergangsbereichs zwischen zwei Phasen, während w realisiert, dass wie oben in 6.1.2 beschrieben die reinen Phasen ($\Psi = \mathbf{e}_i$) die bevorzugten Zustände des Systems sind.

6.1.4 Die Volumen-Potentialdichte

Die Volumen-Potentialdichte p_v (f_v oder s_v) ist dieselbe wie in Gleichung (4.1). Ihre Gestalt und Wirkung ist in Abschnitt 2.3 beschrieben. Ihre Bezeichnung ist eine Übersetzung des englischen *bulk*, welches die Dichte im Hauptanteil, also abseits der Grenzfläche, charakterisiert, die Volumen-Potentialdichte kann durchaus als Massendichte definiert werden.

Differenzen der Volumen-Potentialdichten zweier Phasen erlauben Potentialerhöhung (bzw. Erniedrigung) und treiben so die Phasenumwandlung an.

Bezüglich der Abhängigkeit von Ψ muss der Eigenschaft Rechnung getragen werden, dass das Potential auf \mathcal{G} seine Extrema (o.B.d.A Minima) in den $\Psi = \mathbf{e}_i$ haben soll (siehe Abschnitt 6.1.2). Oft findet man in der Literatur eine Form $f_v = k(T, c, \dots)h(\Psi)$ mit dem Polynom h mit $h(\mathbf{e}_i) \neq h(\mathbf{e}_j)$ im Allgemeinen, was die unterschiedlichen Volumen-Potentialdichten der verschiedenen Phasen abbildet, und mit $\partial_\Psi h(\mathbf{e}_i) = 0$ für alle i . Genaugenommen ist die Gestalt dieser Beiträge durch die Thermodynamik des Systems bestimmt, eine Form $f_v = k(T, c, \dots)h(\Psi)$ ist normalerweise eine Approximation dieser und nicht streng thermodynamisch konsistent nach Zusammenfassung 3.7. Hier soll ein möglichst streng thermodynamisch konsistentes Modell entwickelt werden, auch um die Qualität der gängigen Modelle als dessen Approximationen bewerten zu können.

6.1.5 Zwangsbedingung und Lagrange-Multiplikator

Um komplizierte Energiefunktionale ebenso zu vermeiden wie komplizierte daraus entstehende Entwicklungsgleichungen und dennoch große Gestaltungsmöglichkeiten offenzuhalten, werden meist Modelle, die gemäß (3.89) oder (3.94) entwickelt werden, verwendet. Wie dort angedeutet, erfüllen die numerischen Lösungen dieser Modelle nicht mehr Gleichung (6.1). Man definiert eine Lagrange-Funktion

$$\mathcal{L} = P + \int_{\Omega} \lambda \left(\sum_{i=1}^N \Psi_i - 1 \right) dx. \quad (6.15)$$

Die Entwicklungsgleichungen ergeben sich aus der Maximierung (Minimierung) dieser:

$$\begin{aligned} \dot{\Psi} &= \pm \mathbb{M} \nabla_{\Psi} \mathcal{L} = \pm \mathbb{M} (\nabla_{\Psi} P + \lambda) \\ \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \lambda} &= \sum_{i=1}^N \Psi_i - 1 = 0 \end{aligned} \quad (6.16)$$

Dieses Vorgehen stammt aus der unendlichdimensionalen Optimierung, siehe dazu [Gri06] oder [Alt09, Kap. 2]. Die Autoren [BJP04] gehen so vor.

Alternativ definiert man einen Strafterm, der jede Abweichung vom Gibbs'schen Simplex mit einem Energiebeitrag belegt:

$$\mathcal{L} = P \pm \int_{\Omega} \lambda \left(\sum_{i=1}^N \Psi_i - 1 \right)^2 dx. \quad (6.17)$$

Das Plus gilt bei zu minimierendem Potential, das Minus bei zu maximierendem. Die Entwicklungsgleichungen ergeben sich zu

$$\dot{\Psi}_i = \pm \mathbb{M}_{i,\cdot} \nabla_{\Psi} \mathcal{L} = \pm \mathbb{M}_{i,\cdot} \left(\nabla_{\Psi} P \mp \lambda \left(\sum_{i=1}^N \Psi_i - 1 \right) \right). \quad (6.18)$$

In dieser Schreibweise kann der Strafterm auf einfache Weise als Teil des Potentials angesehen werden.

Da beim Phasenfeldmodell $\text{Kern } \mathbb{M} = \mathbf{1}$ ist und nach Konstruktion $(\sum \Psi - 1) \mathbf{1}$ im Kern der Mobilitätsmatrix, müssen wir die Sichtweise ändern: Betrachtet man den Beitrag des Strafterms zu den Entwicklungsgleichungen als Teil des numerischen Verfahrens, so kann er ohne Multiplikation mit \mathbb{M} zu den Gleichungen addiert werden:

$$\dot{\Psi}_i = \pm \mathbb{M}_{i,\cdot} \nabla_{\Psi} P - \lambda \left(\sum_{i=1}^N \Psi_i - 1 \right). \quad (6.19)$$

So bleibt die Wirkungsrichtung unverfälscht. Da der Term so nicht Teil der Modellierung ist, bleibt die Konsistenz der Modellierung unbeeinflusst. Als System ist das

$$\dot{\Psi} = \pm \mathbb{M} \nabla_{\Psi} P - \lambda ((\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}) \Psi - \mathbf{1}). \quad (6.20)$$

6.1.6 Eine gängige Wahl von a und ihre Funktionalableitung

Der Gradientenbeitrag zur Energiedichte habe die Gestalt

$$\begin{aligned} a(\nabla \Psi) &= \frac{1}{2} \langle \nabla \Psi, \underline{\mathbb{A}} \nabla \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\nabla \Psi_1, \dots, \nabla \Psi_n) \begin{pmatrix} \left(\begin{array}{ccc} \text{diag}(\alpha_{11}) & & \\ & \left(\begin{array}{ccc} \text{diag}(\alpha_{12}) & & \\ & \ddots & \\ & & \text{diag}(\alpha_{22}) \end{array} \right) & \dots & \left(\begin{array}{ccc} \text{diag}(\alpha_{1n}) & & \\ & & \vdots \\ & & \text{diag}(\alpha_{nn}) \end{array} \right) \\ \text{symm.} & & \dots & \left(\begin{array}{ccc} \text{diag}(\alpha_{nn}) & & \\ & & \vdots \\ & & \text{diag}(\alpha_{nn}) \end{array} \right) \end{array} \right) \begin{pmatrix} \nabla \Psi_1^T \\ \vdots \\ \vdots \\ \nabla \Psi_n^T \end{pmatrix}. \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Der Tensor $\underline{\mathbb{A}}$ soll also als symmetrische $Nd \times Nd$ -Blockmatrix aus diagonalen Blöcken darstellbar sein. Es wird später plausibel werden, dass die Festlegung auf symmetrische Matrizen das Modell nicht einschränkt (siehe Bemerkung 6.3). Ist $\underline{\mathbb{A}}$ zusätzlich diagonaldominant, ist $\underline{\mathbb{A}}$ auch positiv definit und offensichtlich gelten die Relationen der Vereinbarung 6.2.

Die Funktionalableitung dieses Ausdrucks ist

$$\begin{aligned}
& \left\langle \frac{\delta a(\nabla \Psi)}{\delta \Psi_j}, \varphi \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int_{\text{supp} \varphi} \frac{\partial}{\partial s} (\nabla \Psi_1, \dots, \nabla (\Psi_j + s\varphi_j), \dots, \nabla \Psi_n) \underline{\mathbb{A}} \begin{pmatrix} \nabla \Psi_1^T \\ \vdots \\ \nabla (\Psi_j + s\varphi_j)^T \\ \vdots \\ \nabla \Psi_n^T \end{pmatrix} dx \Big|_{s=0} \\
&= \frac{1}{2} \int_{\text{supp} \varphi} (0, \dots, \nabla \varphi_j, \dots, 0) \underline{\mathbb{A}} \begin{pmatrix} \nabla \Psi_1^T \\ \vdots \\ \nabla \Psi_j^T \\ \vdots \\ \nabla \Psi_n^T \end{pmatrix} + (\nabla \Psi_1, \dots, \nabla \Psi_j, \dots, \nabla \Psi_n) \underline{\mathbb{A}} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \nabla \varphi_j^T \\ \vdots \\ 0^T \end{pmatrix} dx \\
&= \int_{\text{supp} \varphi} (\nabla \Psi_1, \dots, \nabla \Psi_j, \dots, \nabla \Psi_n) \underline{\mathbb{A}} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \nabla \varphi_j^T \\ \vdots \\ 0^T \end{pmatrix} dx \\
&= \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} \int_{\text{supp} \varphi} \nabla \Psi_i \nabla \varphi_j dx \quad \left(\Rightarrow \quad \frac{\delta a(\nabla \Psi)}{\delta \Psi_j} = - \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} \Delta \Psi_i \right). \quad (6.22)
\end{aligned}$$

6.2 Modell ohne Zwangsbedingung und Einschränkung der Betrachtungsrichtung

Das folgende Modell ist eine Eigenkonstruktion, welche ein Energiefunktional mit der in (3.91) beschriebenen Eigenschaft, über dem Gibbs'schen Simplex ein Tal auszubilden, nutzt. Die Entwicklungsgleichungen werden also gemäß Gleichung (3.90)

$$\dot{\Psi}_i = -\mu \frac{\delta P}{\delta \Psi_i} \quad (6.23)$$

berechnet. Da keine Entwicklung der Temperatur betrachtet wird, können wir den Vorgang als isotherm ansehen und statt P die freie Energie F und (3.90) als Minimierung dieser betrachten.

Es wurde für den Gradientenanteil

$$a(\nabla \Psi) = \frac{1}{2} \langle \nabla \Psi, \underline{\mathbb{A}} \nabla \Psi \rangle \quad (6.24)$$

mit wie in Gleichung (6.21) beschriebenem $\underline{\mathbb{A}}$ gewählt, hier ist man relativ frei, solange man die positive Semidefinitheit gewährleistet. Die Funktionalableitung des Terms wird dort zu

$$\frac{\delta a(\nabla \Psi)}{\delta \Psi_j} = - \sum_{i=1}^n \nabla \cdot \alpha_{ij} \nabla \Psi_i \quad (6.25)$$

berechnet. Da der Gradientenanteil der Energiedichte keine treibende Kraft senkrecht zum Gibbs'schen Simplex erzeugen soll, muss Kern $\underline{\mathbb{A}} = \mathbf{1}$ sein, denn

$$\begin{aligned}\dot{\Psi} &= -\mu \nabla_{\Psi} a(\nabla \Psi) + \dots = \underline{\mathbb{A}} \Delta \Psi + \dots \\ \mathbf{1} \cdot \dot{\Psi} &= \mathbf{1} \cdot \underline{\mathbb{A}} \Delta \Psi + \dots = 0 + 0 \quad \text{für alle } \Delta \Psi\end{aligned}\tag{6.26}$$

muss erfüllt sein.

Die weiteren Terme des Potentials werden so konstruiert, dass (3.91) erfüllt wird.

6.2.1 Modell für zwei Phasen

Für zwei Phasen sollte nach der letzten Gleichung

$$\underline{\mathbb{A}} = \begin{pmatrix} a & -a \\ -a & a \end{pmatrix}\tag{6.27}$$

sein.

Potentialanteil w der Grenzflächenenergie

Zur Motivation betrachten wir zunächst ein System aus zwei Phasen Ψ_0 und Ψ_1 . Der Gibbs'sche Simplex ist dann die Strecke zwischen den Punkten $(1, 0)$ und $(0, 1)$. Die beiden Binome $g_i : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^+$

$$g_1 = (\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2\tag{6.28}$$

$$g_2 = (\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2\tag{6.29}$$

nehmen jeweils in δ_i ihre globalen Minima im Werte $g_i = 0$ an. Ihr Produkt $g_1 g_2 : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^+$

$$g_1 g_2 = [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2]\tag{6.30}$$

nimmt damit ebenfalls Minima in den Punkten $(1, 0)$ und $(0, 1)$ an. Wir wählen $w = \beta g_1 g_2$, $\beta \in \mathbb{R}^+$. Auf dem Gibbs'schen Simplex ($\Psi_2 = 1 - \Psi_1$) ist $w(\Psi) = 4\beta(\Psi_1 - 1)^2 \Psi_1^2$. Wählen wir $\beta = 4$, realisiert das $w([1/2, 1/2]) = 4 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2}^2 \cdot \frac{1}{2}^2 = 1$. Damit ist die Potentialhöhe sinnvoll normiert.

Es ist die Gültigkeit von (3.91) zu zeigen. Dazu berechnen wir die Funktionalableitung des Potentials in orthogonaler Richtung zum Gibbs'schen Simplex: Es ist

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_1} w(\Psi) = 4 \{ 2(\Psi_1 - 1) [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2] + 2\Psi_1 [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] \}\tag{6.31}$$

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_2} w(\Psi) = 4 \{ 2\Psi_2 [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2] + 2(\Psi_2 - 1) [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] \}.\tag{6.32}$$

der Gradient und

$$\nabla_{\Psi} w \cdot \mathbf{1} = 8 \{ (\Psi_1 + \Psi_2 - 1) [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2] + (\Psi_1 + \Psi_2 - 1) [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] \}\tag{6.33}$$

die Ableitung in Richtung senkrecht zum Gibbs'schen Simplex. Die Ausdrücke in eckigen Klammern sind Null nur für $\Psi = \mathbf{e}_i$, die linke für $i = 2$, die rechte für $i = 1$, sonst größer als Null. Damit gilt für diese Richtungsableitung

$$\nabla_{\Psi} w \cdot \mathbf{1} \quad \begin{cases} < 0 \text{ falls } \Psi_1 + \Psi_2 < 1 \\ = 0 \text{ falls } \Psi_1 + \Psi_2 = 1 \\ > 0 \text{ falls } \Psi_1 + \Psi_2 > 1 \end{cases} .\tag{6.34}$$

Dies zusammen mit $\dot{\Psi}_i = -\mu \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}$ (3.90) ist die Bedingung (3.91).

Treibende Kraft

Die Ursache der Potentialdifferenz der beiden Phasenzustände Δf_v sei hier offen gelassen. Wieder muss (3.91) in einer Umgebung des Gibbs'schen Simplex für $w + f_v$ erfüllt sein, dies ist für obiges w der Fall, wenn $\nabla f_v \cdot \mathbf{1} = 0$ ist. Für ein System zweier Phasen muss $\frac{\partial}{\partial \Psi_1} f_v = -\frac{\partial}{\partial \Psi_2} f_v$ gelten. Um spontane Umwandlung abseits der Grenzfläche auszuschließen, soll weiterhin $\frac{\delta}{\delta \Psi_1} f_v(1, 0) = \frac{\delta}{\delta \Psi_2} f_v(0, 1) = 0$ gelten. Es bietet sich an, f_v durch einen Ausdruck der Form $\Delta G \cdot h(\Psi)$ zu modellieren, wobei ΔG die thermodynamische treibende Kraft ist³ und $h(\Psi)$ ein Polynom, welches die besagten Eigenschaften bezüglich Ψ gewährleistet. Dieses Polynom wird so bestimmt, dass eine Umwandlung von Ψ_2 nach Ψ_1 dann begünstigt wird, d.h.

$$\dot{\Psi}_1^{DF} = -\mu \frac{\delta f_v}{\delta \Psi_1} > 0 \quad , \quad \text{wenn} \quad \Delta G = f_v(\Psi_1) - f_v(\Psi_2) < 0 \quad (6.35)$$

ist, was mit (3.90) $-\frac{\delta}{\delta \Psi_1} h \cdot \Delta G > 0$ und damit $\frac{\delta}{\delta \Psi_1} h > 0$ für alle $\Psi \in \mathcal{G}$ bedeutet. Alle diese Eigenschaften hat

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \Psi_1} h &= -\frac{\delta}{\delta \Psi_2} h = -(\Psi_1 - \Psi_2 - 1)(\Psi_1 - \Psi_2 + 1) \\ &= -[\Psi_1^2 - 2\Psi_1\Psi_2 + \Psi_2^2 - 1] = -[(\Psi_1 - \Psi_2)^2 - 1] . \end{aligned} \quad (6.36)$$

Man findet

$$\begin{aligned} h(\Psi) &= -\frac{1}{3}(\Psi_1 - \Psi_2)^3 + \Psi_1 + C(\Psi_2) \\ h(\Psi) &= -\frac{1}{3}(\Psi_1 - \Psi_2)^3 + C(\Psi_1) - \Psi_2. \end{aligned}$$

Durch diese Integrationen ergibt sich als geeignetes Polynom

$$h(\Psi) = -\frac{1}{3}(\Psi_1 - \Psi_2)^3 + \Psi_1 - \Psi_2, \quad (6.37)$$

welches mit 3/2 skaliert wird, um $h(\Psi = \mathbf{e}_i) = \pm 1$ zu erreichen:

$$h^{DF}(\Psi) = -\frac{1}{2}(\Psi_1 - \Psi_2)^3 + \frac{3}{2}(\Psi_1 - \Psi_2). \quad (6.38)$$

³Die Notation ist historisch dadurch gewachsen, dass dies als Differenz der Gibbs'schen freien Energiedichten aufgefasst wurde.

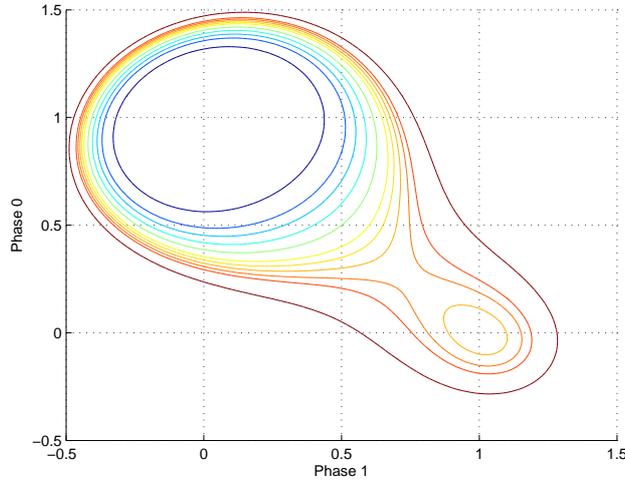


Abbildung 6.1: Potential

Die Entwicklungsgleichungen

Die Entwicklungsgleichungen ergeben sich nach (3.90) zu:

$$\begin{aligned}
 \dot{\Psi}_1 &= \\
 & - \mu \left\{ \varepsilon (-a_{11} \Delta \Psi_1 - a_{12} \Delta \Psi_2) + \frac{8}{\varepsilon} \left\{ (\Psi_1 - 1) [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2] + \Psi_1 [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] \right\} \right. \\
 & \left. + \Delta G \frac{3}{2} [-(\Psi_1 - \Psi_2)^2 + 1] \right\} \\
 \dot{\Psi}_2 &= \\
 & - \mu \left\{ \varepsilon (-a_{22} \Delta \Psi_2 - a_{12} \Delta \Psi_1) + \frac{8}{\varepsilon} \left\{ \Psi_2 [(\Psi_2 - 1)^2 + \Psi_1^2] + (\Psi_2 - 1) [(\Psi_1 - 1)^2 + \Psi_2^2] \right\} \right. \\
 & \left. - \Delta G \frac{3}{2} [-(\Psi_1 - \Psi_2)^2 + 1] \right\}.
 \end{aligned} \tag{6.39}$$

6.2.2 Modell für N Phasen

Die Verallgemeinerung auf N Phasen, $N \geq 2$, ist offensichtlich. Die Matrix für den Gradiententeil kann zu

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} a & \cdots & -(N-1)^{-1}a \\ \vdots & \ddots & \\ -(N-1)^{-1}a & \cdots & a \end{pmatrix} \tag{6.40}$$

gewählt werden. Eines der Binome (6.28) hat nun die Form $g_i : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}^+$

$$g_i = (\Psi_i - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 = d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2, \tag{6.41}$$

wobei d der euklidische Abstand im \mathbb{R}^n ist. Der Doppelmuldenpotentialanteil der Energiedichte wird proportional zum Produkt über alle diese Binome gewählt:

$$\begin{aligned}
\tilde{w}(\Psi) &= \prod_i d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \\
w &= \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \tilde{w}(\Psi) \\
&= 4 \left(\frac{2}{3}\right)^{N-2} \prod_i d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \\
&= 4 \left(\frac{2}{3}\right)^{N-2} \prod_{i=1}^N \left((\Psi_i - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 \right) = 4 \left(\frac{2}{3}\right)^{N-2} \prod_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N (\Psi_j - \delta_{ij})^2 \right).
\end{aligned} \tag{6.42}$$

Der Faktor $4 \left(\frac{2}{3}\right)^{N-2} = \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} = \prod d(\mathbf{e}_{1/2,ij}, \mathbf{e}_i)^{-1}$ wurde wieder eingefügt, um die Höhe des Potentials in den Punkten mit der Bezeichnung $\mathbf{e}_{1/2,ij}$, welche für den Punkt des Gibbs'schen Simplex mit Koordinaten $\Psi = 1/2(\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) = (0, \dots, 1/2, \dots, 1/2, \dots, 0)^T$ steht, zu normieren. Es gilt offensichtlich $P(\mathbf{e}_i) = 0$ und $P(\Psi) > 0$ für alle $\Psi \neq \mathbf{e}_i$, also gibt es mindestens i lokale Minima, welche in den \mathbf{e}_i liegen. Die Funktionalableitungen dieses Energiefunktional sind durch

$$\frac{\partial w}{\partial \Psi_k} = \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \sum_{l=1}^N \frac{\delta}{\delta \Psi_k} \left((\Psi_l - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \Psi_j^2 \right) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N \left((\Psi_i - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 \right) \tag{6.43}$$

oder einfacher

$$\frac{\partial w}{\partial \Psi_k} = \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \sum_{l=1}^N \frac{\delta d^2(\Psi, \mathbf{e}_l)}{\delta \Psi_k} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \tag{6.44}$$

bestimmt. Es ist

$$\frac{\partial d^2(\Psi, \mathbf{e}_l)}{\partial \Psi_k} = \frac{\partial}{\partial \Psi_k} \left((\Psi_l - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \Psi_j^2 \right) = \begin{cases} 2(\Psi_l - 1) & \text{falls } l = k \\ 2\Psi_l & \text{falls } l \neq k \end{cases} \tag{6.45}$$

und damit

$$\frac{\partial w}{\partial \Psi_k} = \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \sum_{l=1}^N 2(\Psi_l - \delta_{lk}) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \tag{6.46}$$

eine einfache Darstellung. Wie eben wird das Skalarprodukt von $\nabla_{\Psi}P$ mit einem auf $T\mathcal{G}$ orthogonalen Vektor berechnet:

$$\begin{aligned} \nabla_{\Psi}P \cdot \mathbf{1} &= \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \sum_{k=1}^N \left(\sum_{l=1}^N \frac{\delta d^2(\Psi, \mathbf{e}_l)}{\delta \Psi_k} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \right) \\ &= \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2,ij})^{-1} \sum_{l=1}^N \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{\delta}{\delta \Psi_k} \left((\Psi_l - 1)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \Psi_j^2 \right) \right\} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2. \end{aligned} \quad (6.47)$$

Die rechten Faktoren sind wieder immer größer Null für alle l , und mit (6.45) sind alle Summanden der linken Faktoren

$$2(\Psi_l - 1) + 2 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq l}}^N \Psi_k = 2 \left(-1 + \sum_{k=1}^N \Psi_k \right) = 0 \quad (6.48)$$

auf \mathcal{G} . Genau wie im zweidimensionalen Fall folgt hieraus (3.91).

Treibende Kraft

Aus dem Vektor Ψ der Phasenfunktionen sollen bestimmte Komponenten Ψ_i , $i \in I \subset \{1, \dots, N\}$ thermodynamisch begünstigt werden. Wie im Zwei-Phasen-Fall muss (3.91) in einer Umgebung des Gibbs'schen Simplex für $w + f_v$ erfüllt sein, was wieder durch $\nabla f_v \cdot \mathbf{1} = 0$ realisiert wird, und wieder soll $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} f_v(\mathbf{e}_j) = 0$ für alle i und j gelten, um spontane Umwandlung abseits der Grenzfläche auszuschließen. Analog zum Zwei-Phasen-Fall wird die Form $f_v = \Delta \mathbf{G} \cdot \mathbf{h}(\Psi)$ gewählt, wobei ΔG_i die thermodynamische Potentialdifferenz ist und $\mathbf{h}(\Psi)$ ein Vektor mit Polynomen in jeder Komponente, welche die benötigte Form realisieren. Wenn zwei Typen von Phasen vorliegen, nehmen die Komponenten ΔG_i zwei Werte an. Das Polynom $h(x) = 12(\frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{12})$ hat die Ableitung $12(x^2(x-1))$, also einen Sattelpunkt in 0 und ein Extremum in 1. Dort nimmt es die Werte $h(1) = 0$ und $h(0) = 1$ an. Mit diesem Faktor kann demnach Energien mit $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} f_v(\mathbf{e}_j) = 0$ konstruieren. Die Eigenschaft

$$-h' \begin{cases} > 0 \text{ für } x < 0 \\ < 0 \text{ für } x > 1 \end{cases}$$

gewährleistet, dass sich gemäß $\dot{\Psi} = -\nabla_{\Psi}$ entwickelnde Phasen keine Werte kleiner Null oder größer Eins annehmen. Die Gleichung $\nabla_{\Psi} f_v \cdot \mathbf{1} = 0$ wird durch Verwendung der Projektion des Phasenfeldes auf den Gibbs'schen Simplex als Argument gewährleistet. Diese Projektion ist $T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1}$ mit der Projektion auf den Tangentialraum des Gibbs'schen Simplex $T\Psi := \Psi - (1/N)(\Psi \cdot \mathbf{1})\mathbf{1}$, vergleiche Abschnitt 3.9. Damit setzt man $\mathbf{h}(\Psi) = (h((T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1})_i))$ und

$$f_v = \Delta \mathbf{G} \cdot \mathbf{h}(\Psi) =: \tilde{f}_v(T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1}). \quad (6.49)$$

Es ist

$$\nabla_{\Psi} \tilde{f}_v \left(T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1} \right) = \left(\nabla_{T\Psi} \tilde{f}_v \right) \nabla_{\Psi} \left(T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1} \right)$$

und da $\nabla_{\Psi} \left(T\Psi + \frac{1}{\sqrt{N}}\mathbf{1} \right) \cdot \mathbf{1} = 0$ ist, besitzt die so konstruierte treibende Kraft keine Komponente senkrecht zum Gibbsschen Simplex.

Die Entwicklungsgleichungen

Mit der Matrix für den Gradientenanteil nach Gleichung (6.40) und den Ausdrücken (6.46) und (6.49) lauten die Entwicklungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\Psi} = & \\ & -\mu \left\{ \varepsilon(-\underline{\mathbb{A}}) \operatorname{div} \nabla \Psi + \frac{1}{\varepsilon} \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2})^{-1} \left(\left(\sum_{l=1}^N 2(\Psi_l - \delta_{lk}) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_i)^2 \right)_k \right) \right. \\ & \left. + \Delta \mathbf{G} \nabla_{\Psi} \mathbf{h}(\Psi) \right\} \end{aligned} \quad (6.50)$$

6.3 Analytische Lösungen und Parameteridentifikation

In diesem Abschnitt sollen analytische Lösungen zweier spezieller Situationen für das Modell ohne Zwangsbedingung mit zwei Phasen (6.39) entwickelt werden.

Die Existenz einer Grenzfläche sei vorausgesetzt. Die Lösung Ψ befinde sich auf dem Gibbs'schen Simplex, so dass $\Psi_2 = 1 - \Psi_1$ ist. In gleicher Weise betrachtet man eine Grenzfläche zwischen den Phasen i und j in einem Modell mit N Phasen nach (6.50), muss dann aber $\Psi_i = 1 - \Psi_j$ explizit voraussetzen. Damit wird (6.39)

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}_1 = & \\ & -\mu \left\{ -\varepsilon(a_{11} - a_{12})\Delta\Psi_1 + \frac{8}{\varepsilon} \left((\Psi_1 - 1)2\Psi_1^2 + 2\Psi_1(\Psi_1 - 1)^2 \right) - 6\Delta G(\Psi_1 - 1)\Psi_1 \right\} \\ & = -\mu \left\{ -\varepsilon(a_{11} - a_{12})\Delta\Psi_1 + \frac{32}{\varepsilon} \left((\Psi_1 - 1)\Psi_1\left(\Psi - \frac{1}{2}\right) \right) - 6\Delta G(\Psi_1 - 1)\Psi_1 \right\}. \end{aligned} \quad (6.51)$$

Dies ist eine Standard-Phasenfeldgleichung, wie sie oft, nachzulesen z.B. in [WBB⁺95], behandelt wurde. Der Term der treibenden Kraft ergibt sich dabei mit $\frac{3}{2} \{ -(\Psi_1 - \Psi_2)^2 + 1 \} = \frac{3}{2} \{ -(2\Psi_1 - 1)^2 + 1 \} = 4\frac{3}{2}(-\Psi_1^2 + \Psi_1) = 6\Psi_1(1 - \Psi_1)$.

Die Grenzfläche liege auf einer senkrechten Geraden, die das (rechteckige) Gebiet teilt, d.h. die Höhenlinien der Phasenfeldfunktionen sollen in y -Richtung verlaufen. Damit ist $\Delta = \partial_{xx}$. Außerdem schreiben wir $\tilde{a} = a_{11} - a_{12}$ und $\Psi = \Psi_1$:

$$\begin{aligned} \partial_t \Psi = & -\mu \left\{ -\varepsilon \tilde{a} \partial_{xx} \Psi + \frac{32}{\varepsilon} \left((\Psi - 1)\Psi\left(\Psi - \frac{1}{2}\right) \right) - 6\Delta G(\Psi - 1)\Psi \right\} \\ & = -\mu \left\{ -\varepsilon \tilde{a} \partial_{xx} \Psi + \frac{16}{\varepsilon} (2\Psi^3 - 3\Psi^2 + \Psi) - 6\Delta G(\Psi^2 - \Psi) \right\}. \end{aligned} \quad (6.52)$$

6.3.1 Lösungsansatz

Funktionen der Familie

$$\Psi = (1 + \exp[-2kz])^{-1} = \frac{1}{2}(\tanh(kz) + 1) \quad (6.53)$$

erfüllen in ihrer Gestalt die Vorstellungen, die man von einer Phasenfeldfunktion entlang eines Schnittes senkrecht zur Grenzfläche hat. Ihre Ableitungen lassen sich wieder durch Ψ ausdrücken:

$$\begin{aligned}
\Psi' &= \frac{k}{2}(1 - \tanh^2(kx)) \\
&= \frac{k}{2}(-(\tanh^2(kx) + 2 \tanh(kx) + 1) + 2 \tanh(kx) + 2) \\
&= \frac{k}{2}(-(\tanh(kx) + 1)^2 + 2(\tanh(kx) + 1)) \\
&= \frac{k}{2}(-4\Psi^2 + 4\Psi) = 2k(-\Psi + 1)\Psi
\end{aligned} \tag{6.54}$$

$$\begin{aligned}
\Psi'' &= 2k(-2\Psi + 1)\Psi' \\
&= 2k(-2\Psi + 1) \cdot 2k(-\Psi + 1)\Psi \\
&= 4k^2\{2\Psi^3 - 3\Psi^2 + \Psi\}.
\end{aligned} \tag{6.55}$$

6.3.2 Stationäre Lösung

Man sucht eine stationäre Lösung, d.h. $v = 0$ und $\Delta G = 0$, und erhält dann statt (6.52)

$$0 = -\varepsilon\tilde{a}\partial_{xx}\Psi + \frac{16}{\varepsilon}(2\Psi^3 - 3\Psi^2 + \Psi). \tag{6.56}$$

Mit (6.54) entnimmt man (6.56), dass $4k^2\varepsilon\tilde{a} = \frac{16}{\varepsilon}$ sein muss, und damit

$$k = \pm\sqrt{\frac{4}{\tilde{a}\varepsilon^2}} = \pm\frac{2}{\varepsilon\sqrt{\tilde{a}}}.$$

Damit ist

$$\Psi = \frac{1}{2}(\tanh(\sqrt{\frac{4}{\tilde{a}\varepsilon^2}}z) + 1) \tag{6.57}$$

eine Lösung.

6.3.3 Travelling-Wave-Lösungen

Als Travelling-Wave-Lösungen bezeichnet man Lösungen, für die in die Richtung x

$$\Psi(x, t) = \Psi(x - vt) \tag{6.58}$$

gilt, und die in alle anderen Richtungen konstant ist. Die Größe v ist die Geschwindigkeit, mit der die Lösung in x -Richtung wandert. Offensichtlich gilt

$$\dot{\Psi}(x, t) = -v\partial_x\Psi(x - vt). \tag{6.59}$$

Seien wieder auf einem Gebiet Ω zwei Phasen, die durch das Modell (6.39) beschrieben werden. Wieder soll die Grenzfläche senkrecht verlaufen ($\Delta = \partial_{xx}$), wieder gehen wir von

(6.52) aus. Mit (6.59) ist das

$$\begin{aligned}
-v\partial_x\Psi &= -2kv(-\Psi^2 + \Psi) \\
&- \mu \left\{ -4k^2\varepsilon\tilde{a}(2\Psi^3 - 3\Psi^2 + \Psi) + \frac{16}{\varepsilon}(2\Psi^3 - 3\Psi^2 + \Psi) - 6\Delta G(\Psi^2 - \Psi) \right\} \\
&\text{für alle } \Psi \in [0, 1]. \quad (6.60)
\end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich zu Potenzen von Ψ liefert

$$\begin{aligned}
-\varepsilon\tilde{a}k^2 + \frac{4}{\varepsilon} &= 0 \\
-2vk - 12\mu\varepsilon\tilde{a}k^2 + \frac{48}{\varepsilon}\mu + 6\mu\Delta G &= 0 \\
+2vk + 4\mu\varepsilon\tilde{a}k^2 - \frac{16}{\varepsilon}\mu - 6\mu\Delta G &= 0 \quad (6.61)
\end{aligned}$$

Die zweite und dritte Gleichung addiert liefern wieder die erste Gleichung. Aus der ersten Gleichung folgt wieder $k = \pm\sqrt{\frac{4}{a\varepsilon^2}} = \pm\frac{2}{\varepsilon\sqrt{a}}$. Setzt man k in die zweite oder dritte Gleichung ein, eliminiert dies in beiden Fällen den zweiten und dritten Summanden. Dann bleibt

$$\pm\frac{2}{\varepsilon\sqrt{a}}v - 3\mu\Delta G = 0$$

zu erfüllen, was

$$\pm v = \frac{3}{2}\mu\varepsilon\sqrt{a}\Delta G \quad (6.62)$$

$$\text{bzw. } \Delta G = \pm\frac{2}{3\mu}\frac{1}{\varepsilon\sqrt{a}}v \quad (6.63)$$

liefert, je nachdem, was von Interesse ist. Damit ist

$$\Psi = \frac{1}{2}(\tanh(k(x - vt)) + 1) = \frac{1}{2}(\tanh(\frac{2}{\varepsilon\sqrt{a}}(x - \frac{3}{2}\mu\varepsilon\sqrt{a}\Delta Gt)) + 1) \quad (6.64)$$

die Travelling-Wave-Lösung, die von links nach rechts wandert und die links 0 ist und rechts 1.

Die Betrachtungen erlauben die

Folgerung 6.3. Es existiert für alle konstanten ΔG eine Travelling-Wave-Lösung.

Die Breite der Grenzfläche dieser beiden Lösungen, d.h. die Länge in Richtung des Gradienten, in denen $0 + \tilde{\varepsilon} < \Psi < -\tilde{\varepsilon} + 1$, $\tilde{\varepsilon} \ll 1$, geht gegen 0, wenn ε gegen 0 geht. Die Betrachtung im Anschluss an Vereinbarung 6.2 ließ dies erwarten.

Die Parameter a_{ij} wirken auf diese Lösungen nur in ihrer Summe \tilde{a} . Legen wir diese fest, z.B. $\tilde{a} = 1$, ist die Aufspaltung in $\sum_j a_{ij} = \tilde{a}$ als die Physik nicht beeinflussender numerischer Parameter frei.

Es gibt noch die Triviallösung mit $k = 0$.

6.4 Asymptotische Entwicklung

Man entwickelt das Phasenfeld um die Grenzfläche als Reihe in ε

$$\Psi = \Psi_0 + \varepsilon\Psi_1 + \varepsilon^2\Psi_2\dots$$

und findet durch Einsatz in die Differentialgleichungen des Systems und Koeffizientenvergleich Gesetze für die Ψ_i . Eine Vielzahl von Arbeiten hat sich dies zum Gegenstand gemacht, deshalb sei hier nur ein kurzer Überblick gegeben.

Man definiert die Grenzfläche einer Phase z.B. als $\Gamma_i = \{x : \Psi_i = 1/2\}$ oder ähnlich. Die Betrachtung wird in einem Koordinatensystem geführt, welches seinen Ursprung auf der Grenzfläche hat und ausserdem mit ε skaliert ist: Eine Achse ist $z(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{\varepsilon}d(\mathbf{x}, \Gamma)$ und liegt kollinear zum Gradienten der Phasenfeldfunktion, die anderen $s_i(t, \mathbf{x})$ liegen kollinear zu normalisierten Tangenten τ_i der Fläche und sind nicht skaliert. Darin kann man die Divergenz eines Vektorfeldes als $\operatorname{div}_{\mathbf{x}} \mathbf{f}(z(t, x), s(t, x)) = \frac{1}{\varepsilon}\partial_z \mathbf{f} \cdot \mathbf{n} + \partial_{s_i} \mathbf{f} \cdot \tau_i$ darstellen. Die Zeitableitung wird in diesem Rahmen zu $d_t f(z(t, x), t) = \partial_z f(z(t, x), t) \cdot \mathbf{v} + \partial_t f(z(t, x), t)$, dies ist das Reynoldssche Transporttheorem unter der Tatsache, dass sich hier das Koordinatensystem verschiebt und nicht das Material, sich also das Vorzeichen umkehrt, wenn man die Verschiebung des Koordinatensystems als Bewegung des Materials ansehen will. Der obige Reihenansatz wird in die in lokalen Koordinaten ausgedrückte Gleichung eingesetzt. Durch Koeffizientenvergleich bezüglich ε erhält man handhabbare Gleichungen für die Reihenglieder. Man findet unter anderem Aussagen über die Form der Lösung: Die Betrachtung der Terme führender Ordnung ($O(1/\varepsilon)$) führt letztlich auf einen *Gleichteilung der Energie* genannten Zusammenhang,

$$a(\Psi_0, \partial_z \Psi_0 \otimes \mathbf{n}) = w(\Psi_0),$$

welches ein Randwertproblem für Ψ_0 mit gleicher Form wie Gleichung (6.56) bestimmt und welches sich zu gängigen a und w lösen lässt, siehe ebendort. Da die Differentialgleichung des RWP eine Gleichung in $z = \frac{1}{\varepsilon}d(\mathbf{x}, \Gamma)$ ist, nimmt die Breite der Grenzfläche mit ε ab.

Der Koeffizientenvergleich zeigt auch, dass die Relationen (4.7) des Stefan-Problems aus Abschnitt 4.2

$$\|\mathbf{v}\| = \beta (l(T - T_M) + 3\kappa\sigma^{GB})$$

und im Übergang des Phasenfeldproblem zur scharfen Grenzfläche durch $\varepsilon \rightarrow 0$ die Sprungbedingung an den Gradienten (4.5)

$$(-D_P \nabla U|_P) - (-D_A \nabla U|_A) = l \|\mathbf{v}\|,$$

für die Lösung des Phasenfeldproblems gültig sind.

Genaue Betrachtungen zum Übergang zur scharfen Grenzfläche entnimmt man am Besten [GNS98]. Ihr Modell entspricht im Gleichungssystem dem Modell Stinners. Für ein isotropes einkomponentiges Phasenfeldmodell liefern [Alm99] und [KR98] verständliche Darstellungen. Diesen kann man auch entnehmen, dass die Gleichungen der scharfen Grenzfläche nur dann erfüllt werden, wenn die a den Faktor ε , w den Faktor $\frac{1}{\varepsilon}$ und p den Faktor 1 hat.

Entwicklungen zu höherer Ordnung liefert [CC98].

Entwicklungen an den sogenannten *triple points*, dort, wo drei Phasen aneinander stoßen, findet man in [GNS99]. Die Autoren leiten dort erfolgreich das Kräftegleichgewicht der Oberflächenspannungen her.

6.5 Numerische Tests

Die Tests sollen die Eignung der Algorithmen aus Kapitel 5 und ihre fehlerfreie Implementierung prüfen. Es wurden die analytischen Lösungen aus 6.3.2 und 6.3.3 mit den numerischen Lösungen verglichen.

Das Gebiet ist durch das Rechteck $[0, 2.0] \times [0, 1.0] \subset \mathbb{R}^2$ gegeben. Beide analytische Lösungen sind so gestaltet, dass sie in y -Richtung konstant sind. Die Grenzfläche zum Startzeitpunkt, die durch $\Psi = \frac{1}{2}$ gegeben ist, teilt das Gebiet also von oben nach unten, und zwar beim stationären Beispiel aus 6.3.2 auf der Halbierenden des Gebiets bei $x = 1$, beim instationären Beispiel aus 6.3.3 bei $x = \frac{1}{2}$, um die Grenzfläche länger beobachten zu können. Als Startlösung diente die Interpolation der jeweiligen analytischen Lösung auf das Startgitter. Die gemäß (5.9) diskretisierten Gleichungen (6.50) lauten

$$\begin{aligned}
& \left(\left(\left\langle \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle + \tau \vartheta \left\{ \left\langle \varepsilon \underline{\mathbb{A}} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle - \int_{\partial\Omega} \varepsilon \underline{\mathbb{A}} \nabla \varphi_{i,k} \cdot \mathbf{n} \varphi_{\hat{i},\hat{k}} da \right\} \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^{l+1} \\
&= \left(\left(\left\langle \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle + \tau \vartheta \left\{ - \left\langle \varepsilon \underline{\mathbb{A}} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle + \int_{\partial\Omega} \varepsilon \underline{\mathbb{A}} \nabla \varphi_{i,k} \cdot \mathbf{n} \varphi_{\hat{i},\hat{k}} da \right\} \right)_{ik} \right) \mathbf{u}_h^l \\
&+ \tau \left(- \left\langle \frac{1}{\varepsilon} \tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2})^{-1} \left(\left(\sum_{j=1}^N 2(\Psi_j^l - \delta_{jn}) \prod_{\substack{\hat{j}=1 \\ \hat{j} \neq j}}^N d(\Psi, \mathbf{e}_{\hat{j}})^2 \right) \right)_n, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \right\rangle \right) \\
&\quad \text{für alle } \varphi_{\hat{i},\hat{k}}, \quad \hat{i} = 1, \dots, N, \quad \hat{k} \in S^{\hat{i}}. \quad (6.65)
\end{aligned}$$

Bezüglich der Zeitdiskretisierung ist dies das ϑ -Verfahren, siehe Gleichung (5.2). Es wurde $\vartheta = 1$, also das Euler-Rückwärts-Verfahren, eingesetzt.

Gemeinsames Ergebnis beider Beispiele ist, dass die Beschränkung (6.1) $\sum \Psi_i = 1$ stets sehr gut eingehalten wird. Für das Beispiel mit stationärer Lösung lässt sich das ohne Weiteres aus der allgemein guten Konvergenz folgern. Für die Travelling-Wave-Lösung liegt die Komponentensumme in einem Intervall von $+1.5e - 15$ und $-0.5e - 8$ um Eins. Diese Werte werden auf großen Dreiecken abseits der Grenzfläche eingenommen, und zwar völlig unabhängig von der Toleranz, da abseits der Grenzfläche stets solche großflächigen Dreiecke mit einer Kantenlänge von $\frac{1}{4}$ oder mehr existieren.

6.5.1 Stationäre Lösung

Experiment und Ziel

Die stationäre Lösung (6.57) des Anfangswertproblems mit den Gleichungen (6.39) wurde zeitabhängig auf einem uniform verfeinertem Gitter ohne weitere Adaption gelöst. Gebiet und allgemeine Parameter der Rechnungen sind zu Beginn dieses Abschnitts 6.5 dargestellt. Einmalige Verfeinerung des Gitters bedeutet zweimalige Bisektion nach [SS05, Kap. 1.1] und damit eine Halbierung aller Kantenlängen der Simplizes. Die Zeitschrittweite wurde anhand des Zeitfehlers nach der in Abschnitt 5.4.3 beschriebenen Strategie angepasst. Die numerische Lösung wurde mit der analytischen Lösung gemäß 6.3.2 verglichen. Dieser Test soll zeigen,

P1				P2		
n aus $h = (1/2)^n$	$e = \ u - u_h\ _{L_2}$	e_i/e_{i+1}	Schätzer	$e = \ u - u_h\ _{L_2}$	e_i/e_{i+1}	Schätzer
Mit Grenzsichtdicke zu $\varepsilon = 0.1$						
2	1.582e-1	2,41	2,94	3.320e-2	6.00	1,51
3	6.566e-2	3,85	0,64	5.544e-3	6.86	0,25
4	1.705e-2	4,47	0,15	8.054e-4	4.74	0,041
5	3.812e-3	3,93	0,039	1.697e-4	7.58	0,0065
6	9.701e-4	3,99	0,010	2.238e-5	7,869	0,0008
7	2.426e-4		0,0024	2.844e-6		0,0001
Mit Grenzsichtdicke zu $\varepsilon = 0.05$						
2	2.259e-1	2,01	5,944	7.766e-2	3,80	3.1
3	1.124e-1	2,44	1,045	2.022e-2	5,25	0,59
4	4.612e-2	3,83	0,226	3.849e-3	6,75	0,088
5	1.205e-2	4,46	0,054	5.698e-4	4,69	0,015
6	2.699e-3	3,943	0,014	1.214e-4	7,64	0,002
7	6.845e-4		0,0035	1.589e-5		0,00029
Mit Grenzsichtdicke zu $\varepsilon = 0.03$						
2	2.651e-1	1.8	9.95	1.176e-1	2,58	5,65
3	1.476e-1	2,1	1,71	4.554e-2	3,69	0,88
4	7.030e-2	2,6	0,32	1.232e-2	7,82	0,15
5	2.681e-2	4,4	0,070	1.576e-3	4,85	0,025
6	6.102e-3	4,2	0,017	3.251e-4	5,89	0,0044
7	1.450e-3	3,92	0,0045	5.511e-5	7,73	0,00063
8	3.697e-4		0,0011	7.132e-6		0,00008

Tabelle 6.1: Fehler und Konvergenzrate gegen die exakte Lösung für drei verschiedene Werte von ε Parameterwerte. Durch den Zeitalgorithmus können die Werte um einige Prozent schwanken.

dass bei uniform verfeinertem Gitter die vorausgesagte Konvergenzordnung eingehalten wird, mithin der Lösungsalgorithmus korrekt implementiert ist und für das Problem (6.65) geeignet ist. Ferner kann beurteilt werden, ob der Fehlerindikator (5.33) den Fehler angemessen genau kennzeichnet und ob der Indikator des Zeitfehlers (5.35) sowie der zeitadaptive Algorithmus in der Lage sind, die Wirkung der starken Nichtlinearitäten der Gleichungen zu beherrschen. Es wurden Rechnungen für P1-Elemente und für P2-Elemente durchgeführt. Als Startwerte diente die Interpolation der Lösung auf das Gitter. Die Tabellen zeigen die Werte für Fehlerschätzung und Fehler zu einem Zeitpunkt, zu dem sich nach einigen Zeitschritten die numerische Lösung nicht mehr nennenswert veränderte.

Konvergenz

Konvergenz mit Verkleinerung der Gitterweite gegen die analytische Lösung ist gegeben. Die erwartete Ordnung $e_i/e_{i+1} \sim 4$ für lineare finite Elemente nach dem Approximationssatz ([Bra97], Satz 6.4) wird erst auf den feineren Gittern eingehalten, genauer gesagt für ein Verhältnis von Gitterweite h zu ε von ca. 1 und kleiner für P1-Elemente. Der Parameter ε bestimmt die Grenzsichtdicke, und es leuchtet ein, dass für Gitterweiten oberhalb der Grenzsichtdicke keine quadratische Konvergenz erfolgen kann. Für die quadratischen P2-Elemente sollte man $e_i/e_{i+1} \sim 8$ erwarten, die Raten liegen deutlich darunter, wenn sie auch besser sind als die für die P1-Elemente. Interessanterweise beträgt das Verhältnis jeder Fehlerschätzung zu der auf dem größeren Gitter genau 8, die (residualen) Fehlerschätzer halten

also die Ordnung ein, und auch für die P1-Elemente liegt das Verhältnis der Schätzungen recht nahe bei 4. Man darf also sagen, dass die Ordnung bezüglich des Residuums eingehalten wird.

Algorithmus

Die Adaption der Zeitschrittweite nach Abschnitt 5.4.3 verhindert allzu starke Schwankungen dieser und erreicht, dass kaum Rechnungen wegen Überschreiten der Zeittoleranz wiederholt werden müssen.

Es zeigte sich im Verlaufe der Simulationen weiter, dass die starken, explizit implementierten Nichtlinearitäten eine Zeitschrittweitensteuerung auch für stationäre Lösungen unbedingt erforderlich machen, um die auftretenden Instabilitäten zu dämpfen. Durch den adaptiven Algorithmus stellen sich Zeitschrittweiten der Größenordnung 10^{-4} für P1-Elemente und für P2-Elemente gleichermaßen ein, wobei die räumliche Gitterweite diese Größenordnung nicht ändert. Der Versuch, wesentlich größere Zeitschrittweiten durch größere Zeittoleranz zu erzielen, führt schnell dazu, dass die Schrittweite zu schwanken beginnt und Rechnungen verworfen werden müssen. Schon bei der verwendeten Zeittoleranz sind die Schwankungen der Zeitschrittweite für einige Gitter erheblich.

Solches bei diesem Problem typische Verhalten des zeitadaptiven Algorithmus ist in Abbildung 6.3 für das instationäre Problem dargestellt.

Durch Wahl einer sehr kleinen, aber konstanten Zeitschrittweite wäre es theoretisch möglich, auf Zeitschrittweitensteuerung zu verzichten. Da zu Beginn der Rechnung eine sehr viel kleinere Zeitschrittweite erforderlich ist als später, ist dies aber nicht effizient.

6.5.2 Instationäre Lösung

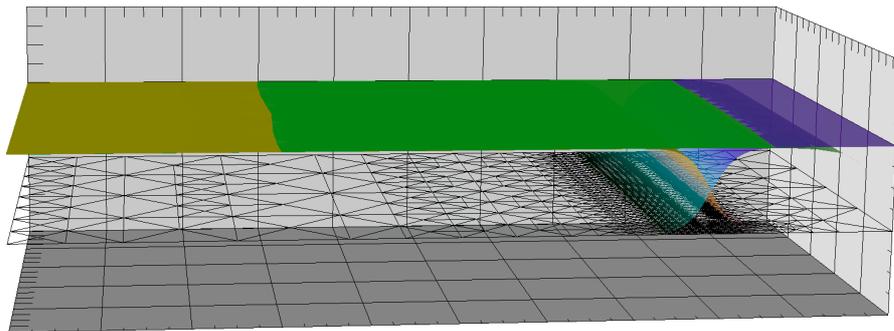


Abbildung 6.2: Numerische (gelb und blau) Lösung unter der größten zeitlichen und räumlichen Toleranz und analytische Lösung. Die linke Phase (gelb) ist thermodynamisch begünstigt. Das Intervall ist zwei Längeneinheiten lang, zum Startzeitpunkt lag die Grenzfläche bei $y = 0.5$. Die numerische Lösung hängt der exakten Lösung hinterher, die Grenzfläche letzterer, grün dargestellt, hat das Gebiet fast vollständig verlassen, während die Grenzfläche der numerischen noch vollständig im Gebiet liegt.

Problem und Ziel

Wieder wurden die Gleichungen (6.39) numerisch gelöst, allerdings wurde eine treibende Kraft von 1 gewählt. Die analytische Lösung dieser Gleichungen ist bei geeigneten Anfangswerten durch die Travelling-Wave-Lösung nach Gleichung (6.64) gegeben. Wieder sind Gebiet und allgemeine Parameter der Rechnungen zu Beginn des Abschnitts 6.5 dargestellt. Diese Tests sollen durch Vergleich mit der analytischen Lösung (6.64) zeigen, dass die Fehlerindikatoren (5.33) und (5.35) und die adaptiven Strategien 5.4.3 sowie die räumliche Gleichverteilungsstrategie nach 5.4.4 Konvergenz gegen die Lösung gewährleisten.

Konstanten des Systems

Die Tests wurden zu den Systemkonstanten $\varepsilon = 0.1$, $\mu = 10$ und $\tilde{a} = 1.2$ durchgeführt, mit $\Delta G = 1$ ergibt sich nach Gleichung (6.62) $v = \frac{3}{2}\mu\varepsilon\sqrt{\tilde{a}}\Delta G = 1.643167$. Das Gebiet ist zwei Längeneinheiten lang. Die Grenzfläche liegt zum Startzeitpunkt bei $x = 1/2$, erreicht sie den rechten Rand, hat sie also $3/2$ LE zurückgelegt, was 0.913 Sekunden dauert.

Zeitschrittweitensteuerung

In Abbildung 6.3 ist die zeitliche Entwicklung der Zeitschrittweiten für einige Toleranzen und Zeittoleranzen dargestellt.

Der Graph zur größten Toleranz 0.1 mit größtem Zeitanteil zeigt starke Schwankungen. Er ist hier orange statt gelb dargestellt. Bei jeder Spitze in der Zeitschrittweite wird eine Rechnung verworfen und zu korrigierter Schrittweite wiederholt, es ist also eine zusätzliche Iteration nötig. Rechnungen mit solchem Verhalten müssen darum als ineffizient angesehen werden und die Zeittoleranz als zu groß. Es ist eine Besonderheit dieser Art von Problemen mit explizit implementierten Nichtlinearitäten, dass große Toleranzen ineffizient sein können.

Die beiden roten Kurven liegen in enger Nachbarschaft und zeigen, dass die Zeitschrittweite durch die Zeittoleranz gegeben ist. Die durchgezogene rote Kurve, bei der ja die räumliche Toleranz größer ist, zeigt Oszillationen der Zeitschrittweite. Diese gehen einher mit oszillierender Gitterverfeinerung. Deshalb muss auch eine solche Wahl von Zeit- und Ortstoleranz als ungünstig angesehen werden.

Die Rechnung zur zu großen Zeittoleranz im oberen Bild von Abbildung 6.3 ist ineffizient wegen der hohen Zahl der Anpassungsvorgänge, aber sie beweist, dass die Vorschrift Gleichung (5.37) jede einzelne Anpassung der Zeitschrittweite sehr effizient beschreibt: Nachdem die numerische Lösung zur zu großen Zeitschrittweite verworfen wurde, ist die anschließend gefundene neue Schrittweite so gut, dass vorläufig keine Rechnung mehr verworfen werden muss und nicht weiter nach einer geeigneten Schrittweite gesucht werden muss. Im Alberta-Standardalgorithmus ist das anders, als neue Zeitschrittweite wird ein fester Anteil der alten ausprobiert, und es kann viele wertlose Schritte kosten, eine geeignete zu finden. Bei den Simulationen zur Toleranz 0.05 und kleiner muss keine Rechnung verworfen werden.

Konvergenz

Das Euler-Rückwärts-Verfahren sollte lineare Abnahme des Fehlers $\|u - u_h\|_{(0, t_{\text{end}}, L^2(\Omega))}$ mit der Zeitschrittweite gewährleisten. In diesem numerischen Experiment wurde allerdings die

Toleranz in Schritten halbiert und nicht die Zeitschrittweite. Das Experiment ist also zur Prüfung der Konvergenzordnung nur eingeschränkt geeignet, es soll die Eignung des gesamten Algorithmus zeigen:

Abbildung 6.2 zeigt, dass die Grenzfläche in der exakten Lösung bei höheren Toleranzen sich mit etwas höherer Geschwindigkeit bewegt als die der numerischen Lösung. Dies macht den Großteil des dort sichtbaren Fehlers aus. Der Fehler nimmt bei Verfeinerung der Zeitschrittweite unter fester räumlicher Toleranz deutlich ab: Für die in einer Zeile der Tabelle aus Abbildung 6.2 befindlichen Rechnungen, also die mit gleicher Linienart gekennzeichneten Rechnungen, ist das mit jeder Halbierung des Zeitanteils an der Toleranz deutlich festzustellen. Für einige der Rechnungen zu den kleineren Gesamt toleranzen tritt sogar tatsächlich eine Halbierung des Fehlers mit Halbierung der Zeittoleranz ein. Bei den höheren Toleranzen ist dieses Verhältnis nicht gegeben, wie in Abbildung 6.3 zu sehen und in dortiger Bildunterschrift festgehalten ist.

Wirkung des Verhältnisses von räumlicher und zeitlicher Toleranz

Feinere räumliche Auflösung der Grenzfläche bei fester zeitlicher Toleranz scheint der zeitlichen Konvergenz abträglich zu sein.

Bei keiner der Zeittoleranzen ist die Rechnung mit der kleinsten Ortstoleranz auch die mit dem kleinsten Fehler: In Abbildung 6.4 liegt niemals die gepunktete Kurve einer Farbe unter den anderen Kurven dieser Farbe, und für die mit grau, blau, orange und schwarz dargestellten Zeittoleranzen liefert sogar die größte räumliche Toleranz das beste Ergebnis bezüglich der simulierten Geschwindigkeit.

Bei kleineren Gesamt toleranzen verschärft sich dies noch, Rechnungen zu kleineren Zeittoleranzen können größere Fehler liefern, wenn auch die räumliche Toleranz verringert wurde: Die Rechnung zu feinsten Orts- und Zeittoleranz liefert einen größeren Fehler als die Rechnung mit ihr gegenüber doppelt so großer Orts- und Zeittoleranz (lila Kurve vs. schwarz gestrichelte Kurve) und gleiches gilt für die Rechnung zu zweitfeinsten Zeittoleranz und feinsten räumlicher Toleranz gegenüber der Rechnung mit doppelt so großer Orts- und Zeittoleranz (orange gestrichelte Kurve vs. schwarz gepunktete Kurve).

Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass mit zunehmender räumlicher Auflösung die Lösung des orts- und zeitdiskreten Problems gegen die Lösung des zeitdiskreten Problems konvergiert. Deren Fehler bezüglich der exakten Lösung kann größer sein als der von raum- und zeitdiskreten Lösungen.

Bei zu kleinem Anteil zeitlicher Toleranz an großer Gesamt toleranz kommt es allerdings zu Schwankungen der Geschwindigkeit, am deutlichsten an der orangenen durchgezogenen Kurve in Abbildung 6.4 zu erkennen.

Besonderheiten

Die Vergrößerung des Gitters beim Herauslaufen der Grenzfläche aus dem Gebiet kann bei kleinem Anteil zeitlicher Toleranz Folgen haben: Da auf dem grob werdenden Gitter die allgemeinen Schwankungen der Lösung, die ja an sich konstant sein sollte, stärker werden, muss die Zeitschrittweite sinken. Es müssen in diesem Zeitraum sogar Zeitschritte verworfen und erneut berechnet werden. Der starke Ausschlag des Fehlers am Ende der Kurve findet zu einem Zeitpunkt statt, an dem die Grenzfläche das Gebiet längst verlassen hat und beide

Lösungskomponenten konstant sein sollten. Sie sind also nur durch geringfügig oszillierende Lösungen auf groben Gittern bedingt.

Schluss

Das numerische Experiment erlaubt den Schluss, dass die Konvergenz der Geschwindigkeit gegen die analytisch ermittelte Geschwindigkeit gegeben ist und die Methode grundsätzlich geeignet und fehlerfrei implementiert ist. Es erscheint für dieses Problem günstig, die Zeittoleranz überproportional zu verfeinern.

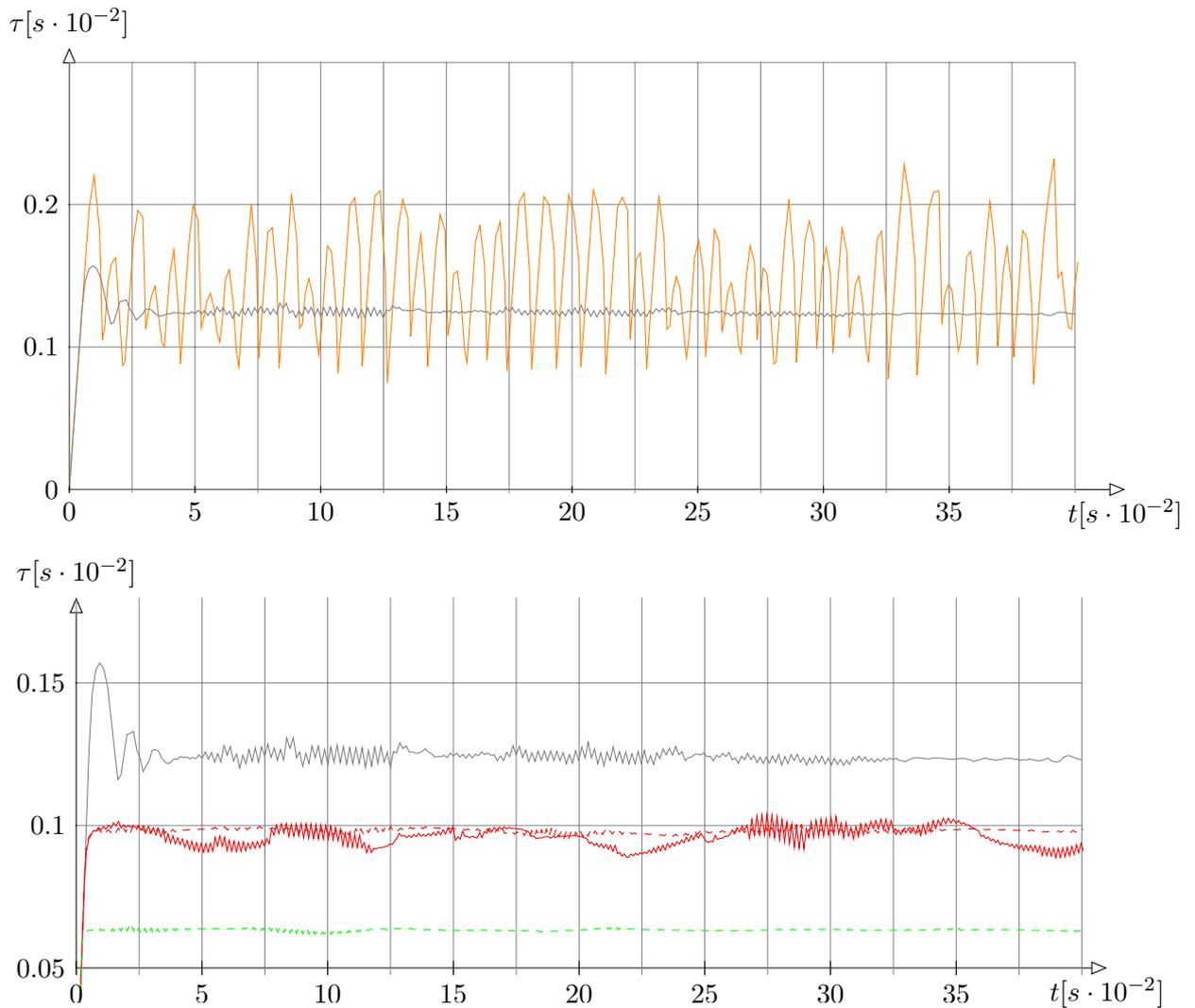


Abbildung 6.3: Zeitliche Entwicklung der Zeitschrittweiten für verschiedene Toleranzen, Farben markieren die Zeittoleranzen und Linienarten die räumlichen Toleranzen wie in Abbildung 6.4, wenn nichts anderes gesagt wird. **Obere Graphik:** die Toleranzen 0.1 (orange, nicht gelb!) und 0.05 (grau), Anteil des Zeitfehlers an der Toleranz 0.0015. Die Graphen sind also zu den oberen beiden Rechnungen der linken Spalte der Legenden-Tabelle zu Abbildung 6.4 gehörig. Der Graph zur Toleranz 0.1 zeigt starke Schwankungen. Bei jeder Spitze in der Zeitschrittweite wird eine Rechnung verworfen und zu korrigierter Schrittweite wiederholt. Bei Rechnungen zur Toleranz 0.05 und weniger muss keine Schrittweite verworfen werden. **Untere Graphik:** Hier ist noch einmal die Schrittweite zur Toleranz 0.05 in doppelter Vergrößerung wieder grau dargestellt, zusammen mit der zur Toleranz von 0.025, ebenfalls mit Anteil der Zeittoleranz an der Toleranz 0.0015, rot gestrichelt dargestellt, ausserdem zur Toleranz von 0.05 mit Anteil der Zeittoleranz an der Toleranz 0.00075 in gleicher Farbe als durchgezogene Linie, und zur Toleranz von 0.025 mit einem Anteil der Zeittoleranz von 0.00075, grün gestrichelt. Man liest ab, dass die Halbierung der Zeittoleranz nicht die Halbierung der Zeitschrittweite zur Folge hat, sondern eine Reduzierung auf $2/3$ dieser. Aber auch der Zeitfehler halbiert sich nach Abbildung 6.4 nicht, sondern reduziert sich auf $4/5$.

Legende zur Graphik:					
Toleranz und Anteil des Zeitfehlerindicators daran für den in 5.4.3 beschriebenen adaptiven Algorithmus. Die Toleranz (das bedeutet insbesondere die räumliche Toleranz) ist durch Linienarten (== dick offen gestrichelt, - durchgehend, -- gestrichelt, ... gepunktet) gekennzeichnet, die für kleinere Werte, also feinere Gitter, feiner werden. Die Zeittoleranz ist als Anteil der Gesamt-Toleranz angegeben, Rechnungen zu gleicher Zeittoleranz sind in gleicher Farbe dargestellt.					
	Anteil des Zeitfehlers an der Toleranz				
Toleranz	0.0015	0.00075	0.000375	0.0001875	0.00009375
0.1	gelb, ==	grau, ==	rot, ==		
0.05	grau, -	rot, -	grün, -	blau, -	orange, -
0.025	rot, --	grün, --	blau, --	orange, --	schwarz, --
0.0125	grün, ...	blau, ...	orange, ...	schwarz, ...	lila, ...

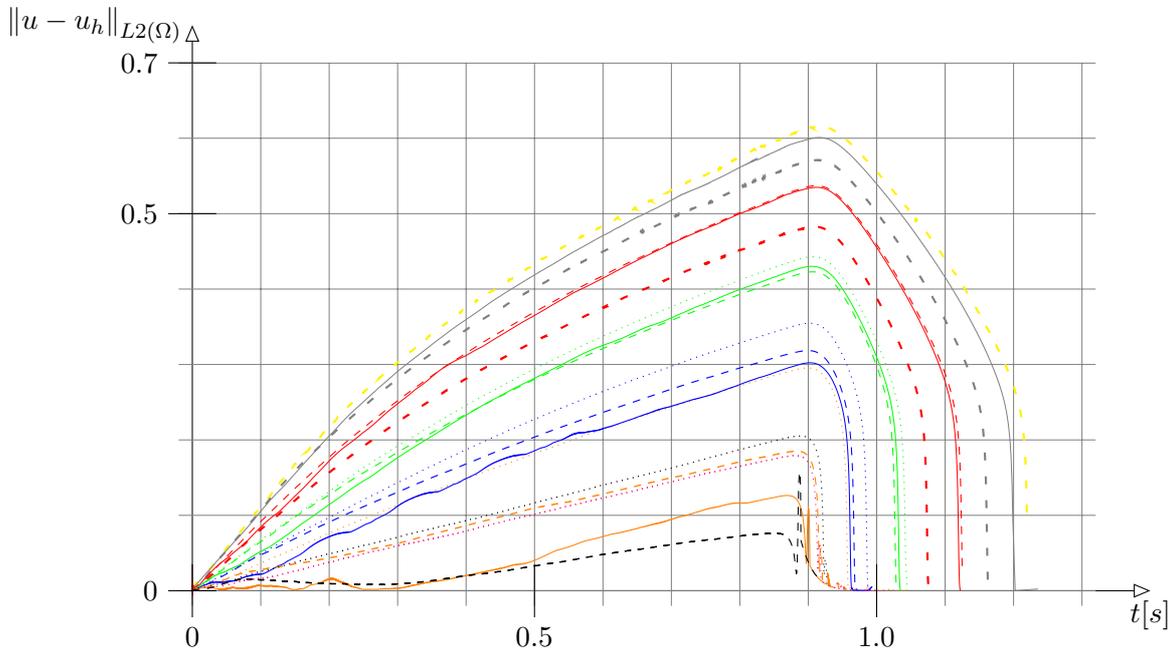


Abbildung 6.4: L_2 -Fehler der travelling-wave-Lösungen. Der annähernd linear ansteigende vordere Teil der Kurven zeigt, dass der Fehler maßgeblich durch eine zu geringe Geschwindigkeit der numerischen Lösung bestimmt wird. Die Geschwindigkeit konvergiert für feste räumliche Toleranz (Kurven gleicher Linienart) mit der Zeittoleranz gegen die analytisch ermittelte Geschwindigkeit. Kurven zu gleicher Zeittoleranz (also gleicher Farbe) liegen meist in Gruppen, auch wenn ihre räumlichen Toleranzen verschieden sind. Das Maximum der Kurven markiert das Herauslaufen der analytischen Lösung aus dem Gebiet, beginnend bei 0.9 s. Rechts davon entspricht der Fehler etwa dem Volumen der noch nicht umgewandelten Phase. Die Rechnung zur Toleranz 0.025 und kleinster Zeittoleranz daran (schwarz gestrichelt dargestellt) zeigt als Einzige eine Grenzflächengeschwindigkeit der Simulation, die höher ist als die der analytischen Lösung. Dort markiert das Maximum des Fehlers das Herauslaufen der simulierten Grenzfläche aus dem Gebiet. Bei einigen Rechnungen tritt im adaptiven Verfahren auf: Die Lösung, die sich $\Psi = 1$ annähert, suggeriert verschwindende Fehler, woraufhin schnell wachsende Gitter- und Zeitschrittweiten ein Aufschaukeln von kleinen Schwankungen durch die stark nichtlinearen Terme der Gleichung erlauben. Am Deutlichsten zu sehen ist dies bei der schwarz gestrichelten Kurve.

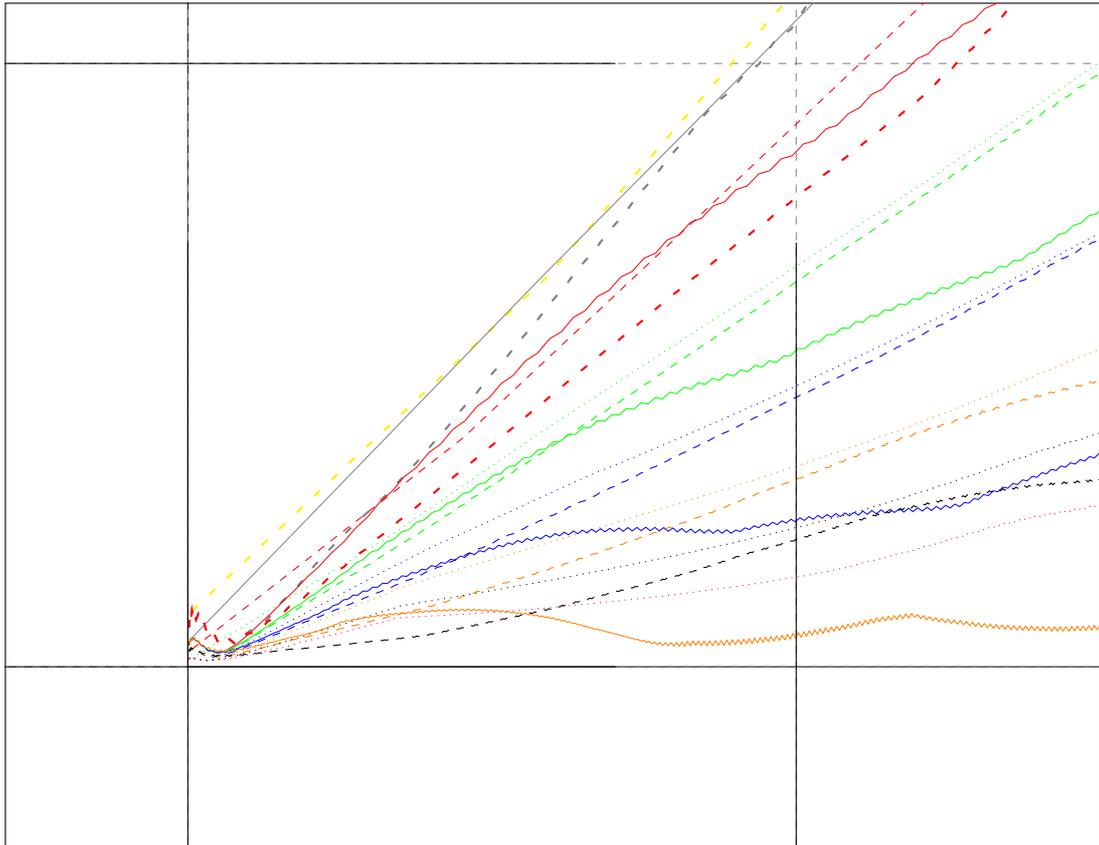


Abbildung 6.5: Vergrößerte Darstellung des Zeitintervalles $[0, 0.075)$ zur Untersuchung des Fehlers am Anfang und in einem kleinem Bereich. Man kann mit etwas Mühe den mit der Toleranz fallenden Interpolationsfehler zum Zeitpunkt $t = 0$ erkennen. Auf dieser Skala ist auch zu sehen, dass Rechnungen mit grobem Gitter bei feiner Zeitschrittweite gewisse Oszillationen aufweisen.

Kapitel 7

Modelle und ihre physikalische Einordnung

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Phasenfeldmodell eingeführt, die Wirkungen der verschiedenen Terme des Potentials beschrieben und ein einfaches Mehrphasenfeldmodell präsentiert. In diesem Kapitel soll ein eigenes umfassendes und voll im thermodynamischen Kontext einordnendes Phasenfeldmodell entworfen werden und mit bestehenden Modellen insbesondere im Bezug auf diese Einordnung verglichen werden. Insbesondere soll das Modell den Einfluss der Mechanik enthalten.

7.1 Zur Wahl des Potentials nach physikalischer Situation

Die Volumendehnungen gegen den Außendruck werden normalerweise als klein genug angesehen, um vernachlässigt zu werden. Wegen $F = G - pV$ unterscheiden sich die beiden Größen in den Modellen, welche die Volumendehnung des Materials gegen den Außendruck nicht betrachten oder vernachlässigen, nur um eine Konstante. Diese verschwindet dann beim Ableiten aus den Betrachtungen, siehe [Sti06, Anhang B], weswegen die meisten Rechnungen in gleicher Weise für beide Größen G (2.43) oder F (2.27) durchgeführt werden können, womit die Entscheidung, ob G oder F betrachtet wird, eine akademische ist, siehe dazu Bemerkung 2.14.

Minimierung der freien Energie ist bei einem System sinnvoll, dessen Temperatur und Konzentrationen durch ihresgleichen auf dem Rand des Systems, also durch Austausch, bestimmt werden, Maximierung der Entropie für ein isoliertes System, siehe dazu die Prologe zu (2.28) und Bemerkung 2.7.

In dieser Schrift wird vor dem Hintergrund und mit dem impliziten Ziel der Verwendbarkeit in einer Mikro-Makro-Modellierung gearbeitet. Das betrachtete Gebiet wird als in einer größeren Menge gleichen Materials eingebettet angesehen. Dies wird durch periodische Ränder modelliert. Zwar herrscht hydrostatischer Druck, aber die Arbeit, die hier bei Form- bzw. Volumenänderung gegen den Atmosphärendruck des umgebenden Raums geleistet wird, ist sehr klein verglichen mit dem durch thermische und phasenbedingte Dehnungen induzierten hydrostatischen Druck, den der Festkörper auf ein Teilgebiet seiner selbst ausübt, und dieser ist in die Bilanz der inneren Energie aufgenommen. Die Reaktion der Nachbarschaft des Volumenelementes wird durch periodische Randbedingungen an die mechanischen Größen korrekt modelliert.

Die Temperatur soll durch Austausch mit der Umgebung gesteuert werden. Aus diesen beiden Gründen ist die Betrachtung von F , also die Lösung von Aufgabe (2.28), zweckmäßig. Grundsätzlich beschreiben aber laut Abschnitt 3.4 bei sinnvoller Wahl der Randbedingungen beide Aufgaben das Verhalten von Systemen, die in andere eingebettet sind. Die Aufgabe aus Bemerkung 2.7 wird deshalb und zur Untersuchung der Konsistenz der beiden Aufgaben später mit gleichem Gewicht betrachtet.

7.2 Modelle und ihre Konsistenz

Wir betrachten ein physikalisches System, gegeben durch die N -komponentige Phasenfeldfunktion $\Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \mapsto \mathbb{R}^{N,+}$ auf dem Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, wie es in Kapitel 6 eingeführt wurde, ergänzt durch die Temperatur $T : \Omega \times [t_0, t_1] \mapsto \mathbb{R}^+$ und konservierte Variablen $\mathbf{c} : \Omega \times [t_0, t_1] \mapsto \mathbb{R}^{m,+}$, welche für chemische Konzentrationen stehen. Wir suchen Ausdrücke für die innere Energiedichte, die Entropiedichte und damit für die freie Energiedichte dieser Variablen, und hoffen, in dieser Entropie oder freien Energie das Potential P wie in Gleichung (6.3) erkennen zu können. Dies führt zur

Vereinbarung 7.1. Sinnvollerweise sollte die innere Energiedichte eine Funktion der Feldgrößen Phasen, der Temperatur und der Konzentrationen sein:

$$\begin{aligned} e : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^{m,+} &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ (\Psi, T, \mathbf{c}) &\mapsto e(\Psi, T, \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

Im auf Betrachtung elastischer Energien erweiterten Modell komme die Spannung hinzu:

$$(\Psi, T, \mathbf{c}, \mathbb{T}) \mapsto e(\Psi, T, \mathbf{c}) + e_{\text{elast}}(\Psi, T, \mathbf{c}, \mathbb{T}) \quad (7.2)$$

Nach Abschnitt 3.7 soll das System der thermodynamischen Größen die hier der Übersicht halber noch einmal aufgelisteten Relationen

$$e = f + Ts \quad (2.27)$$

$$s = -\partial_T f \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T} \quad (2.21) \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} p \quad (\text{siehe C.6.5})$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = \frac{1}{T} \mu_i \quad \text{für alle } i \quad (2.37)$$

erfüllen. Die partiellen Ableitungen bedeuten, dass alle anderen Größen konstant bleiben, auch die Phasenvariable.

Nach Kapitel 3 gewährleisteten Systemvariablen, die sich gemäß Entwicklungsgleichungen (3.34)

$$\partial_t(\Psi, \varphi) = \pm \mathbb{M}(\nabla_{(\Psi, \varphi)} P) \mp \nabla \cdot \overline{\mathbb{M}} \nabla(\nabla_{(\Psi, \varphi)} P) \quad (7.4)$$

verhalten, die Minimierung beziehungsweise Maximierung des Potentials P . Das konsistente Modell soll in den entsprechenden physikalischen Situationen sowohl die Minimierung von $P = F$ nach Aufgabe (2.28) als auch die Maximierung von $P = S$ nach Aufgabe 2.7 erlauben. Dazu müssen die Mobilitätsmatrizen die in Folgerung 3.16 festgelegten Eigenschaften besitzen:

Vereinbarung 7.2. Die von nun ab verwendete Mobilitätsmatrix genügt den Anforderungen von Satz 3.17: Sie ist symmetrisch, hat verschwindende Zeilensummen, positive Diagonaleinträge und sonst negative Einträge: $a_{ii} > 0$ und $a_{ij} \leq 0$ für $i \neq j$.

7.3 Ein konsistentes thermodynamisches System

Zur Modellierung der Volumenenergiedichte nach Vereinbarung 7.1 nehmen wir statt der in Abschnitt 3.7.1 verwendeten konstanten Wärmekapazität eine Abhängigkeit der Wärmekapazität von Phase und chemischer Zusammensetzung an, so dass die innere Energiedichte von der Form

$$\begin{aligned} \rho e^{th} : \quad \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^{m,+} &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ (\Psi, T, \mathbf{c}) &\mapsto k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})T \end{aligned} \quad (7.5)$$

ist. Bemerkung 3.9, nach der ein solcher linearer Zusammenhang zwischen innerer Energie und Temperatur nicht realistisch ist, wird hier vorläufig mit dem Hinweis auf die Üblichkeit solcher Annahmen ([PF90]) ignoriert. Alle folgenden Argumentationen funktionieren aber auch mit nichtkonstanter Wärmekapazität, wie es in Bemerkung 3.9 dargestellt ist.

Es ist sinnvoll, diese innere Energie als reine kinetische Energie der Teilchen (mikrokinetische oder thermische Energie) zu betrachten und Bindungsenergien in einen weiteren Term zu fassen, wie im Laufe dieses Abschnitts klar werden wird. Die k_i sollen nichts mit Standard-Phasenfeldgleichungen zu tun haben und insbesondere nicht von Gradienten abhängig sein.

Die Verteilung der thermischen Energie über die Teilchen ist ein Merkmal, das von der Zugehörigkeit der Teilchen zu einem bestimmten chemischen Element unabhängig ist. Daher muss die Volumenentropiedichte als aus der Mischungsentropie- und der Entropiedichte der inneren Energie bestehend angesehen werden. Erstere ist im Anhang berechnet. Die Entropiedichte der mikrokinetischen inneren Energie ohne Mischungsentropie der Komponenten sei

$$\rho \underline{s}^{th} = k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \ln(T), \quad (7.6)$$

was durch Umkehrung der Abbildung (7.5) nach T

$$\begin{aligned} T : \quad \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^{m,+} &\longrightarrow \mathbb{R}^+ \\ (\Psi, e^{th}, \mathbf{c}) &\mapsto \rho e^{th} / k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \end{aligned} \quad (7.7)$$

als Abbildung

$$\begin{aligned} \rho s^{th} : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{m,+} &\longrightarrow \mathbb{R} \\ \rho e^{th}, \Psi, \mathbf{c} &\mapsto k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \ln(T) \\ &= k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \ln \left(\frac{\rho e^{th}}{k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})} \right) \end{aligned} \quad (7.8)$$

aufzufassen ist. Es erscheint willkürlich, den Faktor T des Produktes innere Energiedichte durch die innere Energie auszudrücken und die zwei Faktoren $k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})$ nicht. Dennoch ist diese Auffassung plausibel, denn $k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})$ allein stellen den Proportionalitätsfaktor Wärmekapazität dar, wohingegen die Temperatur das Vorhandensein kinetischer Energie der Teilchen ausdrückt. Nur diese hat eine Entropie.

Mit dieser Entropie ist die freie Energiedichte als Funktion der Temperatur

$$\rho \underline{f}^{th} = \rho(\underline{e}^{th} - T \underline{s}^{th}) = -k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})T \{ \ln(T) - 1 \}, \quad (7.9)$$

die als Abbildung

$$\begin{aligned} \rho f^{th}(\rho e^{th}, \Psi, \mathbf{c}) : \quad \mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \mathbb{R} \\ (\rho e^{th}, \Psi, \mathbf{c}) &\mapsto \rho(e^{th} - T s^{th}) \end{aligned} \quad (7.10)$$

aufgefasst wird. Die Temperatur ist wieder durch e^{th} , Ψ und \mathbf{c} bestimmt.

7.3.1 Die Gültigkeit der thermodynamischen Relationen

Es ist wieder, wahlweise nach Abschnitt 3.7.1 oder Bemerkung 3.9,

$$\frac{\partial s^{th}}{\partial e^{th}}(e^{th}, \Psi, \mathbf{c}) = \frac{1}{T} \quad (7.11)$$

bei konstanter Phase und Zusammensetzung, e und s sind also mit Definition (C.10) konsistent gestaltet. Gleichung (2.30) $\frac{\partial(\rho f)}{\partial T} = \frac{\partial(\rho e)}{\partial T} - \rho s - T \frac{\partial(\rho s)}{\partial(\rho e)} \frac{\partial(\rho e)}{\partial T} = -\rho s$ ist auch für \underline{f}^{th} erfüllt:

$$\frac{\partial(\rho \underline{f}^{th})}{\partial T} = -k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c}) \ln(T) = -\rho \underline{s}^{th}. \quad (7.12)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} &= \frac{\partial(\rho s^{th})(\rho e^{th}(\cdot, \cdot, \mathbf{c}), \cdot, \cdot)}{\partial(\rho e^{th})} \frac{\partial(\rho e^{th})}{\partial c_i} + \frac{\partial(\rho s^{th})(\cdot, \cdot, \mathbf{c})}{\partial c_i} \\ &= \frac{1}{T} k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) T + k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \ln(T) \\ &= k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \{ \ln(T) + 1 \}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Mit

$$\frac{\partial T}{\partial(\rho e^{th})} = \frac{1}{k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c})} \quad (7.14)$$

erhält man den gleichen Ausdruck:

$$\frac{\partial(\rho \underline{s}^{th})}{\partial c_i} = k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \ln(T) + k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c}) \frac{1}{T} \frac{1}{k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c})} k_1(\Psi) T \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}).$$

Die Ableitung der zugehörigen freien Energiedichte ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial c_i} &= \frac{\partial}{\partial c_i}(\rho e^{th} - T \rho s^{th}) \\ &= \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial c_i} - \frac{\partial T}{\partial \rho e^{th}} \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial c_i} \rho s^{th} - T \left(\frac{\partial(\rho s^{th})(\cdot, \cdot, \mathbf{c})}{\partial c_i} + \frac{\partial(\rho s^{th})(\rho e^{th}(\cdot, \cdot, \mathbf{c}), \cdot, \cdot)}{\partial(\rho e^{th})} \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial c_i} \right) \\ &= k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) T - \frac{1}{k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c})} k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) k_1(\Psi) k_2(\mathbf{c}) \ln T \\ &\quad - T \left\{ k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \ln(T) + \frac{1}{T} k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) T \right\} \\ &= -k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \ln(T) (T + 1). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Es ist zweckmäßig, die Funktionen \underline{s} und s beziehungsweise \underline{f} und f anhand ihrer Argumente zu unterscheiden:

$$s^{th}(\Psi, T, \mathbf{c}) := \underline{s}^{th}(\Psi, T, \mathbf{c}) = s^{th}(\Psi, e^{th}(T), \mathbf{c}). \quad (7.16)$$

Bemerkung 7.3. Ist das System an ein Reservoir gekoppelt und wird die Temperatur im Innern durch starke Flüsse aus oder in das Reservoir bestimmt, so gilt

$$\frac{\partial T}{\partial(\rho e^{th})} \frac{\partial(\rho e^{th})}{\partial c_i} = 0 \quad \text{für alle } i \quad \text{und} \quad \frac{\partial T}{\partial(\rho e^{th})} \frac{\partial(\rho e^{th})}{\partial \Psi_j} = 0 \quad \text{für alle } j : \quad (7.17)$$

Die Temperatur wird durch den Wärmefluss bestimmt, Änderung der inneren Energie durch Änderung chemischer - und Bindungsenergien beeinflussen die Temperatur nicht.

Gleichung (7.13) liefert damit eine zusätzliche Erkenntnis. Es gilt offensichtlich in stark durch Flüsse gekoppelten Systemen (isotherm)

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} = k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) \ln(T).$$

In der gleichen Situation bleibt von (7.15) nur

$$\frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial c_i} = -k_1(\Psi) \partial_{c_i} k_2(\mathbf{c}) T \ln(T) \quad (7.18)$$

übrig, denn die Ableitung der Temperatur verschwindet wieder nach Bemerkung 7.3. Also ist unter Verbindung mit einem Reservoir (insbesondere isotherm, und so wird dieser Fall meist unnötig einschränkend charakterisiert)

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} = -\frac{1}{T} \frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial c_i} \quad (7.19)$$

gültig, ein Zusammenhang, wie er laut Anhang zur Wahrung von (2.38) ($\frac{\partial(\rho s)}{\partial c_i} = -\frac{1}{T} \frac{\partial(\rho f)}{\partial c_i}$ für thermisch an die Umgebung gekoppelte Systeme) realisiert sein muss, wie im folgenden Abschnitt deutlich wird:

Die Mischungsentropiedichte

Es ist offenbar

$$\frac{\partial \Delta S^{mix}}{\partial N_i} = \frac{\partial(\rho \Delta S^{mix})}{\partial n_i} \quad (7.20)$$

und damit nach Gleichung (C.58) aus dem Anhang und mit $c_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i V m_{mol,i}}{m}$

$$\frac{\partial(\rho \Delta S^{mix})}{\partial c_i} = \frac{\partial(\rho \Delta S^{mix})}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial c_i} = \frac{\rho}{m_{mol,i}} \frac{\partial(\rho \Delta S^{mix})}{\partial n_i} = -k \frac{\rho}{m_{mol,i}} \ln(X_i). \quad (7.21)$$

Es muss Beziehung (2.37) in Dichten ausgedrückt, d.h. (2.38), $\frac{\partial(\rho s)}{\partial c_i} = -\frac{1}{T} \frac{\partial(\rho f)}{\partial c_i}$, gelten. Hinsichtlich dessen vergleichen wir die Konzentrationen-Fassung von (C.62)

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial c_i} = \tilde{\mu}_i = \frac{\rho}{m_{mol,i}} \mu_i(T, V, X_i) = \frac{\rho}{m_{mol,i}} (g_i^n + kT \ln(X_i)), \quad (7.22)$$

mit der Konzentrationen-Fassung von Gleichung (C.64)

$$\frac{\partial \rho s}{\partial c_i} = \frac{\partial \rho(\tilde{s} + \Delta s^{mix})}{\partial c_i} = \frac{\rho}{m_{mol,i}} \frac{\partial(\rho \tilde{s})}{\partial n_i} - k \frac{\rho}{m_{mol,i}} \ln(X_i). \quad (7.23)$$

Das zeigt, dass

$$\frac{\partial(\rho\tilde{s})}{\partial n_i} = -\frac{1}{T}g_i^n \quad (7.24)$$

sein muss. Die Größe \tilde{s} wird mit der Entropiedichte der inneren Energie s^{th} und damit g_i^n zu

$$g_i^n = -T \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial n_i} = -T \frac{m_{\text{mol},i}}{\rho} \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} = \frac{m_{\text{mol},i}}{\rho} \frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial c_i} \quad (7.25)$$

identifiziert. In der Regel versäumt es die Literatur, diesem Zusammenhang Ausdruck zu verleihen.

Die Gesamtheit der Volumen-Dichten

Das Bisherige zusammengefasst mit (C.57) besagt, dass zur inneren Energie (7.5) der Ausdruck

$$\rho s = \rho s^{th} + \rho \Delta s^{mix} = k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \ln(T) + k_B \left(n \ln(n) - \sum_i n_i \ln(n_i) \right) \quad (7.26)$$

die gemäß (7.3) konsistente Volumenentropiedichte bildet und

$$\begin{aligned} \rho f &= \rho(e - T(s^{th} + \Delta s^{mix})) \\ &= k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})T - T \left\{ k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c}) \ln(T) + k_B \left(n \ln(n) - \sum_i n_i \ln(n_i) \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.27)$$

die freie Volumenenergiedichte. In beiden Gleichungen kann wegen $c_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{n_i m_{\text{mol},i}}{\sum_j n_j m_{\text{mol},j}}$ die Einsetzung $n_i = \frac{c_i \sum_j n_j m_{\text{mol},j}}{m_{\text{mol},i}}$ und $n = \sum_i \frac{c_i}{m_{\text{mol},i}} \sum_j n_j m_{\text{mol},j}$ gemacht werden.

Wir untersuchen vorab, ob damit sinnvolle chemische und Wärmeflüsse modelliert werden können:

Sinnhaftigkeit einiger Gradienten: Die chemischen Flüsse ergeben sich gemäß der zweiten Gleichung von (3.18) und Satz 3.4 als Summe von räumlichen Gradienten der Funktionalableitungen der Potentiale, z.B. von

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial c_i} = -\frac{1}{T}\tilde{\mu}_i = -\frac{1}{T} \frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} \mu_i(T, V, X_i) = -\frac{1}{T} \frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} (g_i^n + kT \ln(X_i))$$

deren Eigenschaften darum zu untersuchen sind.

Für $k_2(\mathbf{c})$ ist eine lineare Mischungsregel sinnvoll:

$$k_2(\mathbf{c}) = \sum k_{2,i}c_i. \quad (7.28)$$

Es ist $\partial_{c_i} k_2 \mathbf{c} = k_{2,i}$. Aus Gleichung (7.13) und (7.25) erhält man damit

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{x}} \left(-\frac{1}{T} \frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} g_i^n \right) &= \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} \\ &= \nabla_{\mathbf{x}} k_1(\Psi)k_{2,i} \ln(T) + k_1(\Psi) \sum k_{2,i}c_i \frac{1}{T} \nabla_{\mathbf{x}} T. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Dieser Ausdruck verschwindet bei konstanter Phase und Temperatur. Seine Wirkung bei nicht-verschwindenden Gradienten dieser beiden Größen wird später (7.51) untersucht. In ersterem Falle wirkt nur die Mischungsentropiedichte. Es ist

$$\nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial(\rho \Delta s^{mix})}{\partial X_i} = -\nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial X_i} k_B \ln(X_i) = -k_B \frac{1}{X_i} \nabla_{\mathbf{x}} X_i. \quad (7.30)$$

Diese Identität findet man auch in der Literatur. Sie ist als Summand von Flüßen verwendbar. In Massenkonzentrationen ausgedrückt berechnet man stattdessen

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial \rho \Delta s^{mix}}{\partial c_i} &= \nabla_{\mathbf{x}} \left(-\frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} \frac{\partial \rho \Delta s^{mix}}{\partial n_i} \right) \\ &= \nabla_{\mathbf{x}} \left(-\frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} k_B (\ln n - \ln n_i) \right) \\ &= \frac{k_B}{m_{\text{mol},i}} \left\{ - \left[(\ln n - \ln n_i) \nabla_{\mathbf{x}} \rho + \rho \left(\frac{\nabla_{\mathbf{x}} n}{n} - \frac{\nabla_{\mathbf{x}} n_i}{n_i} \right) \right] \right\}. \quad (7.31) \end{aligned}$$

7.3.2 Bindungsenergien

Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergien

Die bis hierhin gewählte Form der zur Temperatur proportionalen inneren Energie impliziert, dass diese ausschließlich von der kinetischen Energie der Teilchen abhängt. Sie umfasst keine Bindungsenergien:

Die latente Wärme ist die Differenz der inneren Energien eines Stoffes bei Phasenwechsel unter konstanter Temperatur. In diesem Modell wird sie mittels $k_1(\mathbf{e}_i) \neq k_1(\mathbf{e}_j)$ dargestellt. Sie ist $(k_1(\mathbf{e}_i)k_2(\mathbf{c}) - k_1(\mathbf{e}_j)k_2(\mathbf{c}))T$, am Schmelzpunkt muss sie gleich der physikalischen latenten Wärme sein, was $k_1(\mathbf{e}_i)k_2(\mathbf{c})T_M - k_1(\mathbf{e}_j)k_2(\mathbf{c})T_M = L_{ij}$ ist. Für gewöhnlich bildet ein Phasenfeldmodell genau einen Typ Übergang zwischen zwei Typen Phasen ab, aus diesem Grund kann auf die Indizierung von L verzichtet werden. Die Phasen Ψ_i und Ψ_j sind natürlich verschiedenen Typs.

Am absoluten Nullpunkt ist diese latente Wärme Null, sie steigt mit der Temperatur. Die latente Wärme ist demnach bis jetzt ausschließlich Resultat verschiedener Wärmekapazitäten der Phasen.

Aus phänomenologischer Sicht ist diese Modellierung kritisch zu sehen, denn latente Wärmen sollten nicht strikt linear von der Temperatur abhängen. Weiterhin existieren Stoffe mit Phasen, bei denen die latente Wärme positiv ist, also die bei höheren Temperaturen vorliegende Phase höhere zwischenmolekulare Energien hat als die bei niedrigerer Temperatur vorliegende Phase, aber letztgenannte die höhere Wärmekapazität hat, z.B. das alltägliche System Wasser-Wasserdampf.

Als Ausweg empfiehlt sich, zwischenmolekulare und Bindungsenergien und kinetische Energien der Teilchen durch getrennte Terme zu modellieren. Hier soll dies durch die Hinzunahme eines Terms

$$\rho e^{bind} = \mathbf{k}(c, \dots) \cdot h(\Psi), \quad (7.32)$$

mit einer polynomialen Funktion h und bezüglich des Phasenfeldes konstantem k geschehen, ähnlich wie er laut 6.1.4 in den meisten Modellen vorkommt, mit $kh(\mathbf{e}_i) - kh(\mathbf{e}_j) + k_1(\mathbf{e}_i)k_2(\mathbf{c})T_M - k_1(\mathbf{e}_j)k_2(\mathbf{c})T_M = L$.

Dieser Beitrag induziert keine eigene Entropie, da die Bindungsenergien kein unabhängiges Merkmal, sondern direkt mit der Phasenvariable verbunden sind. Die Phasenvariable hat in diesem Modell keine Mischungsentropie beziehungsweise eine zu vernachlässigende. Diese Frage soll später erläutert werden.

Abhängigkeit der Wärmekapazität Es gibt die Aussage aus der statistischen Thermodynamik, dass sich die molare Wärmekapazität aus der kinetischen Energie der Teilchenschwingungen und damit durch Freiheitsgrade im Material und Atommassen berechnen lässt. Die Freiheitsgrade sind durch den Bindungszustand (diese sind durch den Phasenzustand festgelegt) der Atome der verschiedenen Elemente bestimmt. Die Konzentrationen bestimmen allein die vorhandenen Atommassen.

Das Modell soll unter Berücksichtigung der beiden vorangegangenen Paragraphen verfeinert werden. Es wird für die Wärmekapazität c eine Darstellung

$$c = \sum_{i=1}^N k_1^i(\Psi_i)k_2^i(\mathbf{c}) = \sum_{i=1}^N k_1^i(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,j}^i c_j =: \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}\mathbf{c}) \quad (7.33)$$

mit polynomialen $(k_1)_i = k_1^i(\Psi_i) = k_1(\Psi_i)$ angenommen. Weiterhin wird $k_1(0) = 0$ und $k_1(1) = 1$ gefordert: Liegt eine Phase nicht vor, so trägt sie nichts zur Wärmekapazität bei, reine Phasen Ψ_i haben dann die Wärmekapazität $k_2^i(\mathbf{c})$. Eventuell wird gefordert, dass k_1 monoton steigend in Ψ ist.

Die Bindungsenergien werden durch den Ausdruck (7.32) $k(c, \dots)h(\Psi)$ modelliert. Für diese gilt dasselbe.

Die $k(c, \dots)h(\Psi)$ und die $(k_1(\Psi_i))_i$ sollen für reine Phasen konsistent zur oben beschriebenen Eigenschaft $k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_i) - k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_j) + k_1(\mathbf{e}_i)k_2(\mathbf{c})T_M - k_1(\mathbf{e}_j)k_2(\mathbf{c})T_M = L$ die Gleichung

$$\begin{aligned} & k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_i) - k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_k) \\ & + \left\{ \left[(k_1(1))_i \sum_j k_{2,j}^i c_j + (k_1(0))_k \sum_j k_{2,j}^k c_j \right] - \left[(k_1(0))_i \sum_j k_{2,j}^i c_j + (h(1))_k \sum_j k_{2,j}^k c_j \right] \right\} T \\ & = k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_i) - k(\mathbf{c}, \dots)h(\mathbf{e}_k) + \left[(k_1(1))_i \sum_j k_{2,j}^i c_j - (k_1(1))_k \sum_j k_{2,j}^k c_j \right] T = L \quad (7.34) \end{aligned}$$

erfüllen.

Damit kann man (7.33) als eine nichtlineare Mischungsregel in den Phasen mit den Gewichten $k(\Psi_i)$ und phasenweisen linearen Mischungsregeln wie (7.28) in den chemischen Komponenten interpretieren. Diese Form der Wärmekapazität fügt sich in den Kontext $c = k_1(\Psi)k_2(\mathbf{c})$, indem man $c = \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}\mathbf{c}) := \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbf{k}_2(\mathbf{c})$ mit dem Vektorskalarprodukt setzt. Die vorangegangenen Gleichungen bleiben dann grundsätzlich gültig. Zum Beispiel ist die Entropiedichte der durch Gleichung (7.6) gegebenen inneren Energiedichte nun

$$\rho s^{th} = \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}\mathbf{c}) \ln(T)$$

Die Funktionalableitungen nach den Konzentrationen (7.13) lauten nun

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial c_i} = \sum_{j=1}^m k_1^j(\Psi_j) k_{2,i}^j \{\ln(T) + 1\}. \quad (7.35)$$

Der Gradient dieses Ausdrucks verschwindet wieder bei konstanter Phase und Temperatur, wie schon in Gleichung (7.29).

Die Funktionalableitungen nach den Phasen, welche maßgeblich zur Entwicklung des Phasenfeldes beitragen, berechnet man analog:

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,j}^i c_j \{\ln(T) + 1\}. \quad (7.36)$$

Durch die Gestaltung von h und $k(\Psi_i)$ sind hinreichend Möglichkeiten zur sinnvollen Modellierung treibender Kräfte vorhanden.

Es bietet sich an, die Bindungsenergie in gleicher Weise wie die Wärmekapazität als nichtlineare Mischungsregel zu implementieren. Statt $k(c, \dots)h(\Psi)$ verwendet man

$$\mathbf{k}(c, \dots)\mathbf{h}(\Psi) = \mathbf{k}(c, \dots)(\tilde{h}(\mathbf{e}_i)^{-1}\tilde{h}(\Psi_i))_i, \quad (7.37)$$

wobei dann wegen $h(\delta_i) = 1$ $\mathbf{k}(c, \dots)$ der Vektor der Bindungsenergien der Phasen ist. Diese Darstellung ist einleuchtend und universell.

Für $h(\Psi_i)$ und $k_1(\Psi_i)$ können identische Ausdrücke verwendet werden.

7.3.3 Beziehungen zwischen den Wärmekapazitäten, der Schmelztemperatur und der latenten Wärme

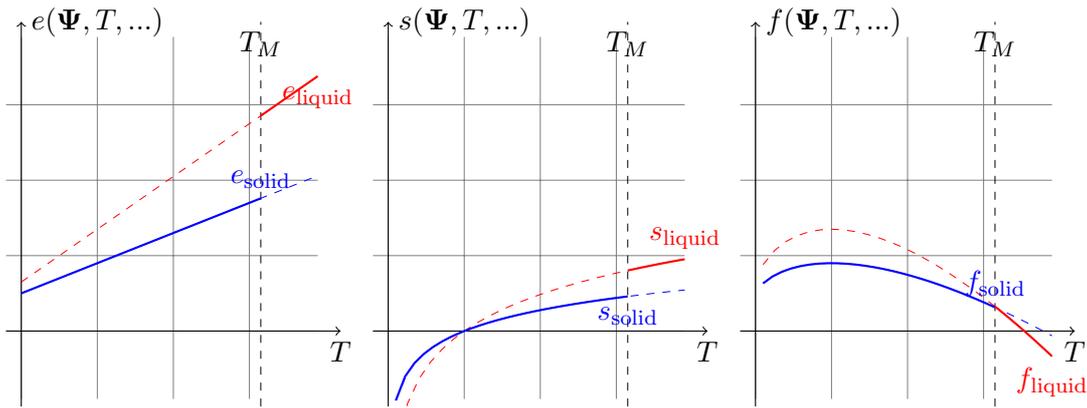


Abbildung 7.1: Innere Energie, freie Energie und Entropie eines Systems zweier Phasen mit unterschiedlichen Wärmekapazitäten und Bindungsenergien. Die Phasenübergangstemperatur hängt von Wärmekapazitäten und Bindungsenergien ab.

Um Beziehungen zwischen den Wärmekapazitäten, der Schmelztemperatur und der latenten Wärme erkennen zu können, wird ein Phasensystem, welches durch die oben beschriebenen

Bindungs- und thermischen Energien beschrieben wird, betrachtet. Die innere Energie bestehe aus Termen nach (7.33) und (7.37):

$$\rho e = \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\Psi) + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T.$$

Grenzflächenenergien werden hier nicht betrachtet, außerdem liege in Ω ein Eutektikum vor, alle Konzentrationen mögen deshalb räumlich konstant sein. Die latente Wärme des Übergangs von der Phase i in die Phase j bei Schmelztemperatur ist wie gesagt

$$L(T_M) = \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T_M. \quad (7.38)$$

Phase i sei bei höheren Temperaturen gegenüber der Phase j begünstigt und bei tieferen benachteiligt, beispielsweise sei Phase i die *liquid*-Phase und Phase j die *solid*-Phase. Dann ist $L > 0$.

Mit dieser inneren Energie ergibt sich der Gleichgewichtszustand für ein adiabates System $\Omega = \Omega_i \cup \Omega_j$, $\Omega_i \cap \Omega_j = \emptyset$, als Lösung der Aufgabe aus Bemerkung (2.7) zu

$$\begin{aligned} \text{Finde } T, \Psi \text{ mit } S &= \max_{T, \Psi} \int_{\Omega} (\mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \ln(T)) \, d\mathbf{x}, \\ \text{so dass } \int_{\Omega} \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\Psi) + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T \, d\mathbf{x} &= \end{aligned} \quad (7.39)$$

$$A_i \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + (A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T = E$$

wobei $h(e_i) = k_1(e_i) = 1$, $h(0) = k_1(0) = 0$, die Tatsache, dass die Temperatur im Gleichgewicht und die Annahme, dass die Konzentrationen räumlich konstant sind, verwendet wurde. Die Untersuchung der Beziehungen, die sich daraus ergeben, stellen wir zurück, und betrachten den Gleichgewichtszustand der freien Energie. Dieser ist durch $f_i = f_j$ gegeben, was per definitionem bei $T = T_M$ eintritt:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) - T_M \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c}) [\ln(T_M) - 1] \\ = \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) - T_M \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j) \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c}) [\ln(T_M) - 1] \end{aligned} \quad (7.40)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + T_M (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) (\mathbb{K} \mathbf{c}) \\ = T_M \ln(T_M) (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (7.41)$$

was mit (7.38) $L(T_M) = T_M \ln(T_M) (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c})$ ist.

Bemerkung 7.4. Die letzten Gleichungen sagen aus, dass die Wärmekapazitäten, die Schmelztemperatur und die latenten Wärmen voneinander abhängig sind.

Bemerkung 7.5. Da durch Kenntnis der Struktur der inneren Energie und Kenntnis der Entropie derselben die freie Energie gegeben ist, ist die Feststellung, dass ein mit (7.41) vergleichbarer Zusammenhang besteht, erstens *für alle Materialien gültig*, zweitens sogar *für alle Modelle*, deren innere Energie und Entropie von diesen drei Größen abhängt! Da diese drei Größen aber stets unsere Vorstellungen der Thermodynamik der Phasenumwandlungen bestimmen, existiert ein Modell für die innere Energie und die Entropie, welches für alle Materialien geeignet ist und es durch Betrachtung von $f_i = f_j$ für alle Materialien erlaubt, eine der

drei Größen Wärmekapazität, Schmelztemperatur und latente Wärme aus den anderen beiden zu berechnen. Die Genauigkeit, mit der der gefundene Zusammenhang Messwerte bestätigt, ist ein geeignetes Kriterium für die Güte, mit der ein Modell nach (7.3) die Physik wiedergibt.

Bemerkung 7.6. Da die Bemerkungen 7.4 und 7.5 grundlegend sind und einen Geltungsbereich haben, der den Fragenkreis des Modells dieses Abschnitts weit übersteigt, sollten sie nichts Neues sein. Man sucht sie jedoch in der Literatur vergeblich.

Es wäre also nach obiger Bemerkung 7.5 für das Modell dieses Abschnitts zu prüfen, ob Messungen den gefundenen Zusammenhang stützen. Nach Bemerkung 3.9 ist dies nicht wahrscheinlich. Die Modellierung der inneren Energie als linear in der Temperatur dürfte unzureichend sein.

Wärmekapazitäten, Schmelztemperatur und latente Wärme im Maximum der Entropie

Zu zeigen, dass die Lösung von (7.39) zu mit den letzten beiden Bemerkungen identischen Schlüssen führt, ist für die Argumentation dieser Arbeit zwar nicht erforderlich, es ist dennoch lehrreich und zeigt die Widerspruchsfreiheit der thermodynamischen Modellierung.

Aufgabe (7.39) lautet, wenn die Temperatur im Gleichgewicht räumlich konstant ist,

$$\begin{aligned}
 \text{Finde } T, \Psi \text{ mit } S &= \max_{T, \Psi} \int_{\Omega} (\mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \ln(T)) \, d\mathbf{x} \\
 &= \max_{T, \Psi} (A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \ln(T), \\
 \text{so dass } \int_{\Omega} \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\Psi) + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T \, d\mathbf{x} &= \\
 A_i \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + (A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T &= E \\
 \text{und } A_i + A_j &= A.
 \end{aligned} \tag{7.42}$$

Die Lagrange-Gleichung dieses Problems lautet

$$\mathcal{L} = S + \left\langle \left(\frac{\lambda}{\bar{\lambda}} \right), \left(\begin{array}{c} -E + A_i \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + \dots \\ A_i + A_j - A \end{array} \right) \right\rangle, \tag{7.43}$$

und ihre Ableitungen sind

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_T &= \frac{1}{T} \{A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)\} \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} + \lambda \{A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)\} \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \\
 \mathcal{L}_{A_i} &= \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \ln(T) + \lambda \{(\mathbf{k})_i + \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) \mathbb{K} \mathbf{c} T\} + \bar{\lambda}, \quad \text{dasselbe für } A_j \\
 \mathcal{L}_{\lambda} &= A_i \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\mathbf{e}_j) + (A_i \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) + A_j \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T - E \\
 \mathcal{L}_{\bar{\lambda}} &= A_i + A_j - A.
 \end{aligned} \tag{7.44}$$

Notwendige Bedingung für ein Maximum ist, dass alle diese Funktionalableitungen verschwinden. Man liest ab, dass wegen der ersten Gleichung $\lambda = -\frac{1}{T}$ sein muss und dass es ein eindeutiges T^* , unabhängig von A_i, A_j, E und für feste \mathbf{k}_1 und \mathbb{K} abhängig nur von $\bar{\lambda}$ gibt, bei

dem $\mathcal{L}_{A_i} = 0$ verschwindet. Es ist außerdem bei $T = T^*$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{A_i} - \mathcal{L}_{A_j} &= 0 \\ &= (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} \ln(T^*) + \lambda \{(\mathbf{k})_i - (\mathbf{k})_j + (\mathbf{k}_1(\mathbf{e}_i) - \mathbf{k}_1(\mathbf{e}_j)) \cdot \mathbb{K} \mathbf{c} T^*\} \end{aligned} \quad (7.45)$$

notwendig. Mit $\lambda = -\frac{1}{T^*}$ ist also die Temperatur T^* Gleichgewichtstemperatur des Systems und nur von den Materialkonstanten abhängig. Demnach ist $T^* = T_M$, und die letzte Gleichung ist mit (7.41) identisch.

Die Gleichung $\mathcal{L}_\lambda = 0$ erlaubt es, das Verhältnis der von den beiden Phasen eingenommenen Volumen A_i und A_j zu bestimmen.

Bemerkung 7.7. Da nicht vorausgesetzt wurde, dass E über den ganzen Prozess konstant ist, sondern lediglich, dass ein Gleichgewichtszustand mit konstantem E existiert, ist für dieses System eine ähnliche Aussage wie die in Abschnitt 3.4 gezeigte Gültigkeit von Entwicklungsgleichungen aus Entropiemaximierung für thermisch gekoppelte Systeme bewiesen: Die Entropie nimmt auch ohne thermischen Abschluss ihr Maximum an dem Systemzustand ein, an dem die freie Energie ihr Minimum einnimmt.

7.3.4 Mechanische Energiebeiträge

Die mechanische Energie ist nach Gleichung (B.17) $\mathcal{L}(u, \dot{u}) := \int_{\Omega} e^{kin} + e^{el} + e^{pot} dx$. Nach Anhang B.3 ist \mathcal{L} in ideal elastischen Körpern Erhaltung unterworfen. Im Modell dieser Arbeit kommt es durch phaseninduzierte und temperaturbedingte Dichteänderungen zu Umwandlung in mechanische Energie und umgekehrt auch zu ihrer Dissipation, weshalb sie in die Bilanz über die innere Energie aufgenommen wird.

Nach Abschnitt 2.2.1 ist für ein mechanisch isoliertes System die Konstruktion der freien Energie mit dieser inneren Energie uneingeschränkt richtig, ebenso für ein repräsentatives Volumenelement. Steht das System in mechanischem Kontakt zur Umgebung, so ist die Minimierung dieser freien Energie nach Gleichung (2.51) unter der Einschränkung, dass keine Dissipation mechanischer Energie außerhalb des Gebietes stattfindet, gerechtfertigt. Die Hinzunahme der elastischen Energie zur inneren Energie ist damit wohlbegründet.

Potentielle und kinetische Anteile dieser mechanischen Energie sind hier offensichtlich klein und werden vernachlässigt.

7.3.5 Die Potentialbeiträge zur Grenzfläche

Traditionell wurde die Grenzfläche mit einer Ginzburg-Landau'schen freien Energiedichte der Form $f^{gb} = a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi)$ belegt. Diese sollte in ihrer Eigenschaft als freie Energiedichte eine Darstellung

$$\rho f^{gb} = \rho(e^{gb} - T s^{gb}) \quad (7.46)$$

besitzen.

Viele Autoren gehen der Frage, wie eine solche Darstellung aussieht und welcher Natur die Terme a und w sind, nicht nach. Andere unternehmen eine Einordnung, die populärsten Argumentationen sind im Abschnitt 7.5 umrissen.

Erste These Die Terme $a(\Psi, \nabla\Psi)$ und w beschreiben eine Entropie und gehen über $\rho f^{gb} = \rho(e^{gb} - Ts^{gb})$ in die freie Energiedichte ein.

Diese verbreitete Darstellung ist physikalisch kaum zu begründen: Nehmen wir an, dass sie mit dem statistischen Gewicht der Phasenzustände zusammenhängt, also quasi Mischungsentropie bezüglich der Phasen ist, dann ist sie um so größer, je feiner die Phasen verteilt sind, also das genaue Gegenteil des zu Modellierenden.

Gleiches gilt, wenn s^{gb} als auf den Möglichkeiten des Grenzflächenverlaufs basierend interpretiert wird: Es gibt nur eine Möglichkeit eines geraden Verlaufes zwischen zwei Punkten, aber unendlich viele andere. Solche Entropie hat also ebenfalls falsches Vorzeichen.

Gegenthese Die Phasenzustände sind nicht frei über die Teilchen zu verteilen. Grenzfläche bezeichnet die Teilgebiete, in denen mehrere Phasen auf einem Teilgebiet vorliegen. Die Mischung von Phasen abseits der Grenzfläche ist per definitionem *unmöglich*, alle Teilchen dort besitzen gleichen Phasenzustand. Es gibt ebenfalls nur eine Möglichkeit, an der Grenzfläche den Teilchen Phasenzustände zuzuordnen, diese Möglichkeit ist durch die anderen Systemparameter Position der Grenzfläche, Konzentrationen, Temperatur und Spannungen bestimmt. Demnach hat die Phase keine Mischungsentropie. Die von der Möglichkeit unterschiedlicher *Verläufe* einer Grenzfläche induzierte Entropie sei klein. Es ist also $s^{gb} = 0$. Hingegen hat die Grenzfläche durch die Gitterverwerfungen eine erhöhte innere Energiedichte. Diese sei

$$\rho e^{gb} = \rho f^{gb} = \sigma \left(\varepsilon a(\Psi, \nabla\Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) \right). \quad (7.47)$$

Das Profil der Phasenfeldfunktion in Normalenrichtung der Grenzfläche minimiert diesen Beitrag, wodurch die beiden Terme $a(\Psi, \nabla\Psi)$ und w gegeneinander balanciert werden. Sie bilden dann die durch Gitterverwerfungen verursachte Energie sinnvoll ab.

Die Erhaltungsgleichung für die innere Energie (sie soll analog zur Wärmeleitungsgleichung nach 3.7.1 hergeleitet werden) hat in dieser Sichtweise einen ungewohnten, aber sinnvollen Term

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = \sigma \left(\varepsilon \dot{a}(\Psi, \nabla\Psi) + \frac{1}{\varepsilon} \dot{w}(\Psi) \right) + \dots \quad (7.48)$$

Soll die Entropie unter Energieerhaltung maximiert werden (Aufgabe 2.7), gilt die Energieerhaltungsgleichung in dieser Form, dazu kommen die die Entropie maximierenden Gleichungen für die Phasen. Die Funktionalableitungen $\delta(\rho s)/\delta\Psi_i$ enthalten keine Beiträge der Grenzflächenenergie! Dieses Vorgehen unterscheidet sich erheblich vom allgemein üblichen, z.B. von Stinner sowie Penrose/Fife, in welchem a und w zur Entropiedichte gehören und sich deshalb von a und w induzierte Beiträge auch bei Entropiemaximierung automatisch über $\delta(\rho s)/\delta\Psi_i$ in den Entwicklungsgleichungen für die Phase wiederfinden. Die Einteilung der Grenzflächenbeiträge als zur Entropie gehörig findet in der Physik keine Stütze.

Wird die freie Energie minimiert (Aufgabe 2.28), unterscheiden sich die Entwicklungsgleichungen des vorgestellten Modells in ihren Beiträgen nicht von denen des üblichen Modells.

7.3.6 Das volle Modell aus Grenzflächen- und Volumenpotential

Zusammenfassend und die elastische innere Energiedichte eines homogen elastischen Materials nach Gleichung (3.75) aus Abschnitt 7.3.4 als Teil der inneren Energie hinzufügend sind freie Energie-, Entropie- und innere Energiedichte, die Relationen (7.3) beachtend, folgendermaßen

7.4 Entwicklungsgleichungen aus dem konsistenten thermodynamischen System

Um schließlich nach Abschnitt 6.1.1 verallgemeinerte Flüsse aus Onsager-Relationen und damit Entwicklungsgleichungen

$$\partial_t(\Psi, \varphi) = \pm \mathbb{M}(\nabla_{(\Psi, \varphi)} P) \mp \nabla \cdot \overline{\mathbb{M}} \nabla(\nabla_{(\Psi, \varphi)} P)$$

gestalten zu können, werden die fehlenden Einträge von $\nabla_{(\Psi, \varphi)}(\rho s)$, $\nabla_{(\Psi, \varphi)}(\rho f)$, $\nabla(\nabla_{(\Psi, \varphi)}(\rho s))$ und $\nabla(\nabla_{(\Psi, \varphi)}(\rho f))$ berechnet bzw. die schon berechneten präzisiert.

7.4.1 Funktionalableitungen und ihre Gradienten

Ableitungen der Entropiedichte

Die Ableitungen von $a(\Psi, \nabla \Psi)$, $w(\Psi)$ und $h(\Psi)$ können mangels konkreter Form noch nicht durchgeführt werden. Es bleiben die Ableitungen der aus der Mischungsentropiedichte und Entropiedichte der inneren Energie resultierenden Terme zu untersuchen. Nach Konstruktion ist

$$\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial s}{\partial e} = \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T}$$

bei zeitlich lokal konstanter Phase und Konzentration.

Die Funktionalableitungen nach den Konzentrationen mit der Spezifizierung der Faktoren (7.33) sind aus (7.35) und (C.58)

$$\frac{\partial \rho s}{\partial c_i} = \frac{\partial \rho(s^e + \Delta s^{mix})}{\partial c_i} = \sum_{j=1}^m k_1^j(\Psi_j) k_{2,i}^j \{\ln(T) + 1\} + \frac{\rho}{m_{\text{mol},i}} k_B (\ln n - \ln n_i). \quad (7.50)$$

Der Gradient dieses Ausdrucks ist mit (7.29) und (7.31)

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial \rho s}{\partial c_i} = & \left\{ \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j k_1^{j'}(\Psi_j) \nabla_{\mathbf{x}} \Psi_j \right\} [\ln(T) + 1] + \frac{1}{T} \left\{ \sum_{j=1}^m k_1^j(\Psi_j) k_{2,i}^j \right\} \nabla_{\mathbf{x}} T \\ & + \frac{k_B}{m_{\text{mol},i}} \left[\nabla_{\mathbf{x}} \rho (\ln n - \ln n_i) + \rho \left(\frac{\nabla_{\mathbf{x}} n}{n} - \frac{\nabla_{\mathbf{x}} n_i}{n_i} \right) \right]. \quad (7.51) \end{aligned}$$

Die ersten beiden Summanden verschwinden wieder bei konstanter Phase und Temperatur, wie schon Gleichung (7.29). Im Volumen abseits der Grenzfläche stellt dieser Gradient bei konstanten Konzentrationen einen Zusammenhang zwischen Temperaturgradient und Dichtegradient her. Die Konzentrationsgradienten in diesem Ausdruck sind als treibende Kraft des Konzentrationsflusses unentbehrlich.

Auf der Grenzfläche entfaltet zusätzlich der Phasengradient Wirkung, auch das ist im Sinne der Modellierung. Da die Potentiale entsprechend gestaltet wurden, ist grundsätzlich sinnvolles Modellverhalten zu erwarten.

Die Funktionalableitungen nach den Phasen sind (Gleichung (7.36))

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \{\ln(T) + 1\}.$$

Die bei gängigen Modellen nicht verwendenden Gradienten dieses Ausdrucks sollen hier der Vollständigkeit halber dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = & \left\{ k_1^{i''}(\Psi_i) \left[\sum_{j=1}^m k_{2,j}^i c_j \right] \nabla_{\mathbf{x}} \Psi_i + k_1^{i'}(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j \nabla_{\mathbf{x}} c_j \right\} [\ln(T) + 1] \\ & + \frac{1}{T} \left\{ k_1'(\Psi_i) \left[\sum_{j=1}^m k_{i,j} c_j \right] \nabla_{\mathbf{x}} T \right\}. \end{aligned} \quad (7.52)$$

Mit diesen Ausdrücken können durch Onsager-Relationen sinnvolle Flüsse der Systemgrößen formuliert werden.

Ableitungen der freien Energiedichte

Die Ableitung der freien Energiedichte des Modells nach der Phase wird in Analogie zu (7.15) berechnet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial \Psi_i} &= \frac{\partial}{\partial \Psi_i} (\rho e^{th} - T \rho s^{th}) \\ &= \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial \Psi_i} - \frac{\partial T}{\partial \rho e^{th}} \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial \Psi_i} \rho s^{th} - T \left(\frac{\partial(\rho s^{th})(\cdot, \Psi, \cdot)}{\partial \Psi_i} + \frac{\partial(\rho s^{th})(\rho e^{th}(\cdot, \Psi, \cdot), \cdot, \cdot)}{\partial(\rho e^{th})} \frac{\partial \rho e^{th}}{\partial \Psi_i} \right) \\ &= k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j T - \frac{1}{k_1(\Psi) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j} k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j k_1(\Psi) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \ln T \\ &\quad - T \left\{ k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \ln(T) + \frac{1}{T} k_1'(\Psi) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j T \right\} \\ &= - k_1'(\Psi) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \ln(T) (T + 1). \end{aligned} \quad (7.53)$$

Genauso wie dort berechnet man unter der Bedingung, dass die Temperatur durch Nachfluss von Wärme konstant gehalten wird (siehe Bemerkung 7.3) und deshalb $\frac{\partial T}{\partial(\rho e)} \frac{\partial(\rho e)}{\partial \Psi_i} = 0$ gilt,

$$\frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial \Psi_i} = -k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j T \ln(T), \quad (7.54)$$

und da dann statt (7.36)

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \ln(T)$$

ist, gilt Stingers Gleichung

$$\frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = -\frac{1}{T} \frac{\partial(\rho f^{th})}{\partial \Psi_i} \quad (7.55)$$

also in diesem Modell für mit einem Wärmereservoir in Verbindung stehende Systeme. Der Term für die Bindungsenergie $k(c, \dots)h(\Psi)$ wird hier nicht betrachtet, nur die wärmeinduzierten Terme ρs^{th} . Auch Stinger verwendet $\frac{\partial T}{\partial(\rho e)} \frac{\partial(\rho e)}{\partial \Psi_i} = 0$ für das thermisch gekoppelte System, allerdings ohne explizit darauf hinzuweisen.

7.4.2 Flüsse und Entwicklungsgleichungen

Zum Lösen der Aufgabe aus Bemerkung 2.7 für die Entropie- und innere Energiedichte dieses Kapitels werden die Onsager-Koeffizienten für Flüsse und Produktion wegen Bemerkung 3.6 so gewählt, dass sie eine positiv semidefinite Matrix bilden und der Matrixblock für die Phasenvariablen den Kern $\Psi = \mathbf{1}$ hat. Folgende Gleichungen entstehen:

Mit den Funktionalableitungen nach den Phasen (7.36) ist

$$\dot{\Psi}_j = \sum_i^N L_{\Psi_j \Psi_i} \frac{\partial(\rho s^{th})}{\partial \Psi_i} = \sum_i^N L_{\Psi_j \Psi_i} \left[k_1'(\Psi_i) \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \{\ln(T) + 1\} \right]. \quad (7.56)$$

Die Phasen gehorchen damit einer gewöhnlichen Differentialgleichung, gehen aber über Differentialausdrücke in die Erhaltungsgleichung der inneren Energie ein.

Die Erhaltungsgleichung der inneren Energie wird zu

$$\begin{aligned} (\dot{\rho e}) &= \sigma \left(\varepsilon \dot{a}(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} \dot{w}(\Psi) \right) \\ &\quad + \mathbf{k}_1'(\Psi) \dot{\Psi} \cdot (\mathbb{K} \dot{\mathbf{c}}) T + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K} \dot{\mathbf{c}}) T + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K} \dot{\mathbf{c}}) \dot{T} \\ &\quad + k'(\mathbf{c}, \dots) \dot{c} h(\Psi) + k(\mathbf{c}, \dots) h'(\Psi) \dot{\Psi} + \frac{1}{2} (\mathbb{T} \cdot \dot{\mathbb{E}}) \\ &= -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} \mathbf{J}_e = -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} L_{e,e} \frac{\delta(\rho s)}{\delta(\rho e)} = -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} L_{e,e} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (7.57)$$

gewählt. Erhöhungen der Wärmekapazität führen zu höherer Energiedichte. Ist diese konzentrationsbedingt, transportiert ein Teilchen in diffusiver Bewegung dabei auch die eigene kinetische Energie. Die Zusammenhänge sind damit richtig dargestellt. Allerdings enthält der Fluss \mathbf{J}_e nicht diesen stoffgebundenen Energietransport. Mit der Erhaltungsgleichung für die Konzentration gemäß Gleichung (3.2) ersetzt man $\dot{\mathbf{c}}$ durch die chemischen Flüsse:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K} \dot{\mathbf{c}}) T \, dx &= - \int_{\Omega} \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}(\operatorname{div} \mathbf{J}_{c_i})_i) T \, dx \\ &= \int_{\Omega} \nabla_{\mathbf{x}} \{T \mathbf{k}_1(\Psi)\} \cdot (\mathbb{K}(\mathbf{J}_{c_i})_i) \, dx - \int_{\partial \Omega} T \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}(\mathbf{J}_{c_i})_i) \, da. \end{aligned} \quad (7.58)$$

Der Ausdruck zerfällt also in den stoffgebundenen Fluss innerer Energie und den Effekt des Flusses auf die Wärmekapazität. Die Zeitableitung der elastischen inneren Energie enthält Ableitungen nach der Phase, da der Tensor \mathbb{C} phasenabhängig gewählt wird.

Als Erhaltungsgleichung für die chemischen Konzentrationen wird

$$\begin{aligned} \dot{c}_j &= -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} \sum_{i=1}^m L_{c_j c_i} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial \rho s}{\partial c_i} \\ &= -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} \sum_{i=1}^m L_{c_j c_i} \left\{ \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j k_1^{j'}(\Psi_j) \nabla_{\mathbf{x}} \Psi_j \right\} [\ln(T) + 1] + \frac{1}{T} \left\{ \sum_{j=1}^m k_1^j(\Psi_j) k_{2,i}^j \right\} \nabla_{\mathbf{x}} T \\ &\quad + \frac{k_B}{m_{\text{mol},i}} \left[\nabla_{\mathbf{x}} \rho (\ln n - \ln n_i) + \rho \left(\frac{\nabla_{\mathbf{x}} n}{n} - \frac{\nabla_{\mathbf{x}} n_i}{n_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (7.59)$$

mit den Ausdrücken (7.51) gewählt. Überkreuzeffekte bei der Diffusion erhalten durch nicht-verschwindende $L_{c_j c_i}$ Wirkung auf den Fluss.

Auch das Cauchy'sche Bewegungsgesetz (3.10) $\rho \ddot{u} - \operatorname{div}(\mathbb{C}\mathbb{E}) - \rho \mathbf{f} = 0$ lässt sich nach B.3 als eine Onsager-ähnliche Beziehung darstellen: Es gewährleistet die lokale Erhaltung der mechanischen Energie $\mathcal{L}(u, \dot{u}) := \int_{\Omega} e^{kin} + e^{el} + e^{pot} dx$.

Ein externes Potential mit $\nabla w = -\mathbf{f}$ wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, ebenso wenig spielen die geringen Beschleunigungen hier eine Rolle.

Da die durch das Bewegungsgesetz bestimmten Größen die Entropie des Modells unter der Voraussetzung energetischer (nicht-entropischer) Elastizität nicht oder nur durch Dissipation beeinflussen, besteht kein Widerspruch zur Maximierung der Entropie des Systems.

Zum Lösen der Aufgabe nach (2.28) für die freie Energiedichte dieses Kapitels werden die Onsager-Koeffizienten für Flüsse und Produktion wieder wegen Bemerkung 3.6 so gewählt, dass sie eine positiv semidefinite Matrix bilden und der Matrixblock für die Phasenvariablen den Kern $\Psi = \mathbf{1}$ hat. Folgende Gleichungen entstehen:

Zu den Funktionalableitungen, welche für das gemäß der Aufgabe thermisch an die Umgebung gekoppelte System durch Gleichung (7.54) gegeben sind, kommen die Ableitungen $\partial_{\Psi_i} k(c, \dots) h(\Psi)$, die der elastischen inneren Energie und der Oberflächenterme nach den Phasen hinzu:

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}_j &= - \sum_i^N L_{\Psi_j \Psi_i}^f \frac{\delta(\rho f)}{\delta \Psi_i} \\ &= - \sum_i^N L_{\Psi_j \Psi_i}^f \left[\sigma \left(\varepsilon \frac{\delta}{\delta \Psi_i} a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\delta}{\delta \Psi_i} w(\Psi) \right) - k'_1(\Psi_i) \left\{ \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \right\} T \ln(T) \right. \\ &\quad \left. + k(c, \dots) \partial_{\Psi_i} h(\Psi) + \frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbb{E} \cdot \mathbb{C}\mathbb{E})}{\delta \Psi_j} \right]. \quad (7.60) \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat die Form einer klassischen Phasenfeldgleichung vom Allen-Cahn-Typ. Man sieht, dass aus dieser freien Energie für konservierte Phasen ebensogut ein System vom Cahn-Hilliard-Typ abgeleitet werden kann.

Nimmt man die thermische Leitfähigkeit als so gering an, dass die Funktionalableitungen (7.53) $-k'_1(\Psi_i) \left\{ \sum_{j=1}^m k_{2,i}^j c_j \right\} \ln(T)(T+1)$ statt (7.54) zu wählen sind, ergibt sich keine wesentliche Änderung der Gleichung.

Ergänzt wird sie durch die Erhaltungsgleichung für die innere Energie. Ihre linke Seite ergibt sich genau wie für die Aufgabe 2.7. Es ist wieder

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial(\rho e)} = 1 - \frac{\partial T}{\partial(\rho e)}(\rho s) - T \frac{\partial(\rho s)}{\partial(\rho e)} = - \frac{\partial T}{\partial(\rho e)}(\rho s) = - \ln T.$$

Für den Fluss erhält man

$$\mathbf{J}_e = -L_{e,e}^f \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial(\rho f)}{\partial(\rho e)} = -L_{e,e}^f \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial T}{\partial(\rho e)}(\rho s) = L_{e,e}^f \nabla_{\mathbf{x}} \ln T = L_{e,e}^f \frac{1}{T} \nabla_{\mathbf{x}} T = (L_{e,e}^f T) \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T}. \quad (7.61)$$

Zweckmäßigerweise wird der Koeffizient $L_{e,e}^f := L_{e,e}/T$ gesetzt, um das gleiche Modell isotherm und adiabat anwenden zu können. Die Erhaltungsgleichung für die innere Energie ist damit

$$\begin{aligned} (\dot{\rho e}) &= \sigma \left(\varepsilon \dot{a}(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} \dot{w}(\Psi) \right) + \mathbf{k}'_1(\Psi) \dot{\Psi} \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c}) T + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K} \dot{\mathbf{c}}) T + \mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K} \mathbf{c}) \dot{T} \\ &\quad + k'(\mathbf{c}, \dots) \dot{c} h(\Psi) + k(\mathbf{c}, \dots) h'(\Psi) \dot{\Psi} + \frac{1}{2} (\mathbb{T} \cdot \mathbb{E}) \\ &= -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} \mathbf{J}_e = -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} L_{e,e} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T}. \end{aligned} \quad (7.62)$$

Das Cauchy'sche Bewegungsgesetz (3.10) gilt im thermisch gekoppelten System aus gleichen Gründen und in gleicher Weise wie im im vorangegangenen Abschnitt über das adiabate System (siehe B.3).

Fazit

Nach Bemerkung 2.9 ist in einem adiabaten System sowohl die freie Energie im Gleichgewicht minimal als auch die Entropie maximal. Die Gleichungen aus dem Paragraphen des vorherigen Abschnitts zu Aufgabe 2.7 realisieren das letztere, die aus dem Paragraphen zu 2.28 das erstere für ein mit identischen thermodynamischen Größen modelliertes System unter gleichen Bedingungen. Die Gleichungen beschreiben demnach gleiches Systemverhalten. Dies lässt sich feststellen, ohne eine mathematische Betrachtung der bislang unbeschriebenen Gleichungen aus dem Paragraphen zu 2.7 durchgeführt zu haben. Die Gleichungssysteme völlig unterschiedlichen Aussehens sollten gleiche Wirkung auf die Variablen entfalten.

7.4.3 Treibende Kräfte aus der elastischen Energie

Die treibenden Kräfte aus der durch Gleichung (3.75) gegebenen elastischen Energie sind für diese Arbeit von besonderem Gewicht, ihre Untersuchung war eine der zentralen Aufgaben. Die im Experiment beobachtbaren Wechselwirkungen zwischen Spannungen und Umwandlungen wie Umwandlungsplastizität und spannungsabhängiges Umwandlungsverhalten sollten auf eine theoretische Grundlage gestellt werden. Die treibenden Kräfte aus der elastischen Energie scheinen geeignet, um Letzteres zu beschreiben.

Man kommt nicht umhin, im aus mehreren Phasen zusammengesetzten Material eine Mischungshypothese aufzustellen. Im Energiebeitrag

$$\frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_j}$$

ist die Spannungsantwortmatrix \mathbb{C} phasenabhängig, siehe dazu Kap. B.4.2. Die Dehnungen lassen sich nach Bemerkung 3.13 in elastische und inelastische Anteile aufspalten: Es ist

$$\mathbb{E}_{\text{el}} = \mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}.$$

Die genaue Charakterisierung der Anteile des Tensors wird in der genannten Bemerkung vorgenommen. Für die inelastischen Dehnungen gelte wiederum eine lineare Mischungsregel

$\mathbb{E}_{\text{inel}} = \sum \Psi_i \mathbb{E}_{i,\text{inel}}$, hier stellt sich nicht die Frage nach anderen Regeln. Damit ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_i} &= \frac{1}{2} \frac{\delta((\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}}(\Psi)(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}))}{\delta \Psi_i} \\ &= (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \left[-\mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,\text{inel}} + \frac{1}{2} \frac{\delta \mathbb{C}_{\text{Eff}}(\Psi)}{\delta \Psi_i} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \right]. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Als erstes Beispiel sei der Materialparameter \mathbb{C} durch eine lineare Mischungsregel aus den Antwortmatrizen der einzelnen Phasen zusammengesetzt (Voigt-Schranke, (B.26) f.),

$$\mathbb{C}_{\text{Eff}} = \sum \Psi_i \mathbb{C}_i, \quad (7.64)$$

womit die Funktionalableitung

$$\frac{1}{2} \frac{\delta((\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \cdot \sum \Psi_i \mathbb{C}_i (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}))}{\delta \Psi_i} = (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \left[-\mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,\text{inel}} + \frac{1}{2} \mathbb{C}_i (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \right]$$

lautet. Für die Reuss-Schranke (B.25)

$$\mathbb{C}_{\text{Eff}} = \left(\sum \Psi_i \mathbb{C}_i^{-1} \right)^{-1} \quad (7.65)$$

ist¹

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i} \mathbb{C}_{\text{Eff}} = \mathbb{C}_i \mathbb{C}_{\text{Eff}}, \quad (7.66)$$

was man wieder in Gleichung (7.63) einsetzt.

In [SA06] wird ein solcher Term mit der Reuss-Schranke für die treibenden Kräfte aus der elastischen Energie verwendet.

7.4.4 Eigenschaften und Wirkung der elastischen Energie

Eine Bewertung der Wirkung dieser Ausdrücke ist schwierig. Die Phasenumwandlung verändert ja sowohl die elastischen Konstanten als auch die Dehnungen, die die Spannungen hervorrufen.

Bevor die Wirkung der elastischen Energie betrachtet werden kann, halten wir folgendes fest: Eine Antwortmatrix muss positiv definit sein, anderenfalls wäre die Entstehung negativer elastischer Energien oder elastische Verformung ohne elastische Energie möglich. Dies ist

$$\mathbb{E} \cdot \mathbb{C} \mathbb{E} > \alpha \mathbb{E} \cdot \mathbb{E} \quad \text{für alle } \mathbb{E}, \quad \alpha > 0. \quad (7.67)$$

Als koerzitive Abbildung von $\mathbb{R}^{d \times d} \rightarrow \mathbb{R}^{d \times d}$ hat jede Antwortmatrix d^2 reelle Eigenwerte, die alle größer Null sind. Ihre inverse Matrix hat damit ebenfalls diese Eigenschaft, womit sie

¹Dies ist der Umkehrsatz, siehe [Heu04], Kap.171 (S. 300). Um die Lesbarkeit zu erhöhen: Es ist für eine parameterabhängige Matrixabbildung $\mathbb{A}(\varphi) : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^N$

$$\begin{aligned} \partial_\varphi (\mathbb{A}^{-1}(\varphi) \mathbb{A}(\varphi)) &= \left\{ [\mathbb{A}^{-1}(\varphi)]' \mathbb{A}(\varphi) \right\} \mathbb{A}'(\varphi) = \mathbf{1} \quad (\text{Kettenregel}) \\ &\Rightarrow [\mathbb{A}^{-1}(\varphi)]' \mathbb{A}(\varphi) = [\mathbb{A}'(\varphi)]^{-1} \\ &\Rightarrow [\mathbb{A}^{-1}(\varphi)]' = [\mathbb{A}'(\varphi)]^{-1} \mathbb{A}(\varphi)^{-1}, \end{aligned}$$

was auf $\mathbb{A} = (\sum \Psi_i \mathbb{C}_i^{-1})$ angewendet wurde.

koerzitiv ist. Sowohl die effektive Antwortmatrix nach (B.26) als auch die nach (B.25) sind damit als Summe bzw als Inverses einer Summe positiv definiter Matrizen positiv definit und erfüllen so eine wichtige Voraussetzung, um selbst sinnvolle Antwortmatrizen zu sein.

Und damit hat die Funktionalableitung der Antwortmatrix nach Reuss (7.66) als Produkt positiv definiter Matrizen ebenfalls diese Eigenschaft. Die Ableitung der Voigtschranke hat sie trivialerweise.

Man kann auf zwei Arten versuchen, sich ein Bild von der Wirkung der elastischen Energie auf die Phase zu machen: Erstens indem man die Höhendifferenz des elastischen freien Energiebeitrags zweier reiner Phasen in einfachen Situationen untersucht, zweitens indem man die Funktionalableitungen der elastischen Energie, also die treibenden Kräfte, betrachtet.

Sei zuerst der letztgenannte Weg versucht:

Versuch der Betrachtung der treibenden Kräfte

Wenn es gelänge, nachzuweisen, dass in einer Zone gemischter Phasen o.B.d.A.

$$\frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_i} > \frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_j} \quad (7.68)$$

ist, könnte man wegen der Diagonaldominanz² von $\mathbb{M} = (L_{ik})_{ik}$ mit $\dot{\Psi}_i = p_{\alpha_i} = -\sum_j L_{ij} X_j = -\sum_j L_{ij} \frac{\delta f}{\delta \Psi_j}$ (3.39) folgern, dass dort der elastische Beitrag zu $\dot{\Psi}_i$ kleiner als der zu $\dot{\Psi}_j$ ist. Mit anderen Worten begünstigt der elastische Beitrag unter obiger Annahme die Bildung von Phase j .

Wir halten fest, dass wir die treibenden Kräfte auf jede Phase an gleichen räumliche Punkte und damit unter gleicher Zusammensetzung untersuchen. Ebenfalls sei zur Berechnung der Energie Spannung und elastische Verschiebung in allen Phasen gleich. Die Energie wird also mit \mathbb{E}_{Ges} für die Reusschranke und mit \mathbb{T}_{Ges} für die Voigtschranke berechnet. Es sei darauf hingewiesen, dass die beiden Hypothesen ja an sich von ungleichen Verzerrungen beziehungsweise ungleichen Spannungen in den einzelnen Phasen ausgehen.

Unabhängig von der Mischungshypothese bestehen die spannungsabhängigen treibenden Kräfte (7.63) aus einem Teil, der linear in den elastischen Spannungen ist, und einer Bilinearform in den elastischen Spannungen.

- Der lineare Teil von $\frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_i}$ und $\frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_j}$ ist

$$-(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,\text{inel}} \text{ beziehungsweise } -(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{j,\text{inel}}. \quad (7.69)$$

Die Ableitungen unterscheiden sich also in den $\mathbb{E}_{i,\text{inel}}$. Der Anteil $-\mathbb{E}_{\text{inel}} [-\mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,\text{inel}}]$ ist positiv, wenn die inelastischen Dehnungen der beiden Phasen, die ja in diesem Modell von der Form αId sind, gleiches Vorzeichen haben. Für $\dot{\Psi}$ folgt dann mit den gleichen Argumenten wie zu Relation (7.68), dass dieser Term die Bildung der Phase mit den größeren phasenbedingten Dehnungen hemmt. Zum Beispiel würde die Bildung von Perlit, welcher bei gleicher Temperatur eine geringere Dichte besitzt als Austenit und damit größere phasenbedingte Dehnung hat, dann gehemmt.

²Diese ist gegeben, da \mathbb{M} gemäß Satz 3.17 gewählt wird.

- Die Bilinearform

$$\frac{1}{2}(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \frac{\delta \mathbb{C}_{\text{Eff}}(\Psi)}{\delta \Psi_i} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \quad (7.70)$$

wirkt nach am Eingang des Abschnitts Gesagtem für beide Schranken für alle Spannungen als positiver Beitrag. Sie unterscheidet sich für verschiedene Phasen in der Matrix $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} \mathbb{C}_{\text{Eff}}$. Für die Voigt-Schranke ist dies \mathbb{C}_i , für die Reuss-Schranke $\mathbb{C}_i \mathbb{C}_{\text{Eff}}$, beide enthalten also \mathbb{C}_i als Faktor.

Bei zwei isotropen Materialien a und p unterschiedlicher elastischer Eigenschaften gilt o.B.d.A.

$$\mathbb{E}_{\text{elast}} \cdot \mathbb{C}_p \mathbb{E}_{\text{elast}} > \mathbb{E}_{\text{elast}} \cdot \mathbb{C}_a \mathbb{E}_{\text{elast}} \quad \text{für alle } \mathbb{E}_{\text{elast}}. \quad (7.71)$$

Die Gültigkeit für alle \mathbb{E} ist eine Folgerung aus der Isotropie des Materials. Ein Material, hier Material p , ist also bezüglich jeder Verformung fester, speichert bei gleicher Verzerrung mehr elastische Energie, als das andere Material a .

Ist nun Material i fester als j , dann folgt aus der Gültigkeit obiger Relation mit i statt p und j statt a

$$\mathbb{E}_{\text{elast}} \cdot \frac{\delta \mathbb{C}_{\text{Eff}}}{\delta \Psi_i} \mathbb{E}_{\text{elast}} > \mathbb{E}_{\text{elast}} \cdot \frac{\delta \mathbb{C}_{\text{Eff}}}{\delta \Psi_j} \mathbb{E}_{\text{elast}} \quad \text{für alle } \mathbb{E}_{\text{elast}}, \quad (7.72)$$

denn die Ableitung $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} \mathbb{C}_{\text{Eff}}$ ist wie eben dargestellt je nach Mischungsregel entweder identisch mit der Antwortmatrix des Reinstoffes i oder diese gekoppelt mit einem tensoriellen Faktor. Wieder mit den gleichen Argumenten wie zu Relation (7.68) folgt dann, dass auch dieser Beitrag die Bildung der festeren Phase verzögert.

Dieses Ergebnis ist unbefriedigend, weil es die Ergebnisse der Experimente nicht plausibler macht. Die Bewertung des Terms $-\mathbb{E} \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,\text{inel}}$ steht aus, dazu sollte man einfache Situationen betrachten, in denen die Spannung an der Grenzfläche bekannt ist.

Versuch der Betrachtung des Potentialunterschieds

Nach Abschnitt 7.3.4 minimiert der Prozess die die elastische Energie umfassende freie Energie.

Die Differenz in der elastischen Energie einer Phasenumwandlung von a nach p lässt sich nur unter bestimmten einfachen mechanischen Gegebenheiten bewerten:

- Der betrachtete (Teil)körper ist vor, während und nach der Umwandlung einer konstanten äußeren Spannung ausgesetzt (z.B. Zugversuch). Damit ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel},a}) \cdot C_a (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel},a}) &= \frac{1}{2} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel},a}) \cdot \mathbb{T} \\ &= \frac{1}{2} \mathbb{T} \mathbb{C}_a^{-1} \cdot \mathbb{T} > \frac{1}{2} \mathbb{T} \mathbb{C}_p^{-1} \cdot \mathbb{T}. \end{aligned} \quad (7.73)$$

Die elastische Energie ist also nach der austenitisch-perlitischen Umwandlung geringer. In dieser Situation begünstigen die treibenden Kräfte aus der elastischen Energie also die Umwandlung. Experimentelle Ergebnisse bestätigen dies.

Die energetische Betrachtung läßt also ein Verhalten erwarten, welches die Teile der treibenden Kräfte, die sich bewerten lassen, nicht unbedingt erwarten lassen. Es ist klar, dass der Schluss aus der Betrachtung der Potentialunterschiede nur begrenzte Aussagekraft für das lokale Geschehen hat. Weitere Aussagen erscheinen nicht ohne Weiteres möglich.

7.5 Die Meinung der Anderen

Von Potentialminimierung zu thermodynamischer Konsistenz

Die Sicht auf das Phasenfeldproblem als Relaxationsproblem, also als eine Entwicklung zum Extremum (o.B.d.A. Minimum) eines Energiefunktional hin, überdauerte die Erweiterung von der reinen Allen-Cahn-Gleichung zu Phasenfeldgleichungen durch Hinzunahme von weiteren Systemvariablen abhängiger treibender Kräfte. Diese Systemvariablen (anfangs i.d.R. die Temperatur) sollten ebenfalls Gesetzen gehorchen, die aus der Relaxation des Potentials folgten. Das ist einerseits eine natürliche Sichtweise, und damit ist auch sichergestellt, dass die Entwicklung der Größen das Potential tatsächlich o.B.d.A. verringert (beachte 3.3.1). Bei Hinzunahme von Gesetzen aus anderen, zum Beispiel heuristischen, Überlegungen heraus kann eine Zunahme des Potentials im Laufe der Entwicklung nicht ausgeschlossen werden (wie z.B. in [PF93, S.47] oder in [Emm03, Kap.4.2] bemerkt wird). Also wurden Phasenfeldmodelle mit entsprechenden Potentials konstruiert.

Die Konstruktion eines Potentials, mit dem sich alle Gleichungen durch den Gradientenfluss bestimmen lassen, ist allerdings nicht hinreichend dafür, dass ein Modell die Thermodynamik korrekt abbildet:

In [KR98] zum Beispiel formulieren die Autoren ein Potential, das die Gewinnung der Wärmeleitungsgleichung ermöglicht, indem es einen Term $\sim T^2$ enthält. Weder erfolgt eine physikalische Einordnung des Potentials noch eine physikalische Motivation der Terme, welche die treibenden Kräfte induzieren. Natürlich minimieren die Entwicklungsgleichungen das Potential, als thermodynamisch konsistent kann man ein solches Modell nicht bezeichnen: Die Wärmeleitungsgleichung bedeutet Erhaltung der inneren Energie unter Entropiemaximierung.

Im Folgenden sollen einige Modelle vorgestellt werden, die den Versuch einer thermodynamischen Einordnung unternehmen. Tabelle 7.1 gibt anschließend eine Übersicht über zwei prominente einkomponentige Modelle.

7.5.1 Bezug zur Thermodynamik von Penrose und Fife

Diese Autoren schlugen in [PF90] als erste vor, zum Potential F die Entropie gemäß $S = \frac{1}{T}(E - F)$ zu bestimmen und dann die Entwicklungsgleichungen als Gradientenfluss dieser zu

gewinnen. Durch Einsetzen der freien Volumenenergiedichten $f = e - Ts$ ist die freie Energie

$$\begin{aligned} F &= \int_{\Omega} f_{pf} dx = \int_{\Omega} a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) + f(\Psi, T) dx \\ &= \int_{\Omega} a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) + e(\Psi, T) - Ts dx. \end{aligned} \quad (7.74)$$

Definiert man die Entropiedichte für das Phasenfeldmodell als $s_{pf} = \frac{1}{T}(e - f_{pf})$, erhält man

$$s_{pf} := -\frac{1}{T} \left(a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) \right) + s. \quad (7.75)$$

Die genaue Gestalt von s ist nur klar, wenn zusätzlich zur freien die innere Energie vollständig definiert ist. In [PF90] wird deshalb die Modellierung mit der Wahl der inneren Energiedichte begonnen. Daraus wird durch Integration des formalen Zusammenhangs³

$$e = \frac{d(f/T)}{d(1/T)} \quad \Rightarrow \quad f = T \int e d(1/T)$$

die freie Volumenenergiedichte berechnet, womit die Entropiedichte durch $s_{pf} = \frac{1}{T}(e - f_{pf})$ bestimmt ist. Aus ihr wird der Fluss der inneren Energie wie gehabt zu $\mathbf{J}_e = L_{s,e} \frac{\delta(\rho s)}{\delta(\rho e)} = L_{s,e} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T}$ und die die Gleichung der inneren Energie $\dot{e} = -\operatorname{div}_{\mathbf{x}} L_{s,e} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{T}$. Die Phasengleichungen werden ebenfalls auf die Entropie zurückgeführt, es werden aber nicht die Ableitungen dieser nach der Phase berechnet, sondern

$$\delta_{\Psi} s = -\partial_{\Psi} \partial_T f = -\frac{1}{T} \partial_{\Psi} f \quad (7.76)$$

verwendet. Die gegebene formale Berechnung der letzten Identität verwendet $\frac{1}{T} = \partial_e s$ und $\partial_{\Psi} f = \partial_e f \partial_{\Psi} e$, angewendet auf $S = \frac{1}{T}(E - F)$. Die erste Beziehung ist aber hier gar nicht gültig.

Als weitere Inkonsistenz erscheint hier, dass die Ableitung der Entropie gemäß (7.76) bei den gewählten Ausdrücken nicht mit der formalen Ableitung der Entropie übereinstimmt (siehe Tabelle 7.1).

Die Richtigkeit von (7.76) erklärt erst Stinner in seiner Dissertation.

Die in [PF90] mit Gleichung 3.1 eingeführte Modellierung der inneren Energie zu

$$e = u(T)\nu(\Psi) + w(\Psi),$$

wobei $u(T) = k_B T/2$ als kinetische Energie der Teilchen zu interpretieren ist und w die Bindungsenergien bezeichnet, entspricht im Wesentlichen der inneren Energie unseres Modells.

7.5.2 Das Phasenfeldmodell nach Stinner und Anderen

Stinner bezeichnet in seiner Dissertation [Sti06] das Potential seines Modells von vornherein als Entropie, es hat genau die am Anfang des Kapitels beschriebene Form mit $P = S$:

$$S = \int_{\Omega} s_{pf} dx = \int_{\Omega} a(\Psi, \nabla \Psi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\Psi) + s(\Psi, T, \mathbf{c}) dx. \quad (7.77)$$

³Als Argument wird $\frac{d(f/T)}{d(1/T)} = \frac{d}{d(1/T)} \left(\frac{e}{T} - s \right) = e + \frac{1}{T} \frac{de}{d(1/T)} - \frac{1}{T} \frac{ds}{d(1/T)}$ angeführt.

Die Entwicklungsgleichungen erhält er aus $\dot{\Psi} = \mathbb{M}\nabla_{\Psi}S$. Stinner verzichtet vorläufig darauf, die innere Energie und die Entropie seines Modells zu benennen, er verwendet, vielleicht um etablierte freie Volumenenergiedichten nutzen zu können, den Zusammenhang $\frac{\partial s}{\partial \Psi_i} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial f}{\partial \Psi_i} \right)$. Zur Begründung dessen wird auf Vereinbarung 7.1 verwiesen, welche eine Phasenabhängigkeit der Temperatur der Form $T = T(\Psi, \mathbf{c})$ impliziert: Der Phasenübergang ändert die Bindungsenergien, dies verursacht eine Änderung der thermischen inneren Energie und damit der Entropie dieser. Damit wird

$$\begin{aligned} \partial_{\Psi} s(\Psi, T, \mathbf{c}) &= \partial_{\Psi} s(., \Psi, ..) + \partial_T s(., T, .) \partial_{\Psi} T \\ &= -\partial_{\Psi} \partial_T f(\Psi, T, \mathbf{c}) - \partial_T \partial_T f(\Psi, T, \mathbf{c}) \partial_{\Psi} T(\Psi, \mathbf{c}) \\ &= -\partial_{\Psi} \partial_T f(\Psi, T, \mathbf{c}) - (\partial_T)^2 f \frac{\delta_{\Psi} f - T \delta_{\Psi} \partial_T f}{T(\partial_T)^2 f} \\ &= -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \Psi_i}. \end{aligned} \quad (7.78)$$

Der verwendete Ausdruck für $\frac{\delta T}{\delta \Psi_i}$ wird auf Seite 36 der Arbeit als Teil der Inversen der Ableitungsmatrix $D_{\Psi, T, c}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), T, c)$ berechnet.

Die Beziehung $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$ ist ungeachtet der Abhängigkeiten von $e(\Psi, T, \mathbf{c})$ gültig. Sie verliert ihre Gültigkeit aber, wenn die innere Energie temperaturabhängige Terme enthält, die keine Entropie induzieren, wie in Bemerkung 2.10 dargestellt ist.

Diese Beziehung sollte also für die thermischen Teile eines Modells gelten, sie ist aber in Modellen, die weitere Energiebeiträge umfassen, nicht legitimiert, also zur Gewinnung von Entwicklungsgleichungen auch nicht geeignet.

Zu obiger Gleichung kommen die Erhaltungsgleichungen für die innere Energie und für die chemischen Konzentrationen, beides zu homogenen Neumann-Randbedingungen. Das System wird also als adiabat betrachtet. Damit behandelt er das Problem 2.7 unter vorläufiger Umgehung der Spezifizierung der Entropie und der inneren Energie. Insbesondere werden die Terme a und w nicht Entropie oder innerer Energie zugeordnet.

Trotzdem müsste eigentlich mit $s = -\partial_T f$ letztere durch $e = f + Ts$ für die Energiegleichung, auch zur Bestimmung der Flüsse, bestimmt werden. Stinner stellt dies zurück. Die Flüsse nimmt er in seiner Dissertation als Linearkombinationen der Gradienten der Größen an, nicht der Gradienten der thermodynamischen Kräfte. Andererseits werden die Flüsse in [NGS05] durch letztere gebildet, an sich ist die übliche Modellierung der Flüsse also bekannt, darauf wurde aber, da die Arbeit einen mathematisch-analytischen Schwerpunkt hat, kein Wert gelegt.

Entropie - und Energieanteile nach Andersen, McFadden und Wheeler

In der Schrift [AMW00] der genannten Autoren wird ein Phasenfeldmodell mit einkomponentiger Phase vorgestellt. Die Autoren nehmen eine innere Energiedichte der Form

$$e = \varepsilon_e a(\Psi) + \frac{1}{\varepsilon_e} w(\Psi) + e_{bulk}(\Psi, T, \mathbf{c})$$

und eine Entropiedichte der Form

$$s = -\varepsilon_s a(\Psi) - \frac{1}{\varepsilon_s} w(\Psi) + s_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi)$$

an. Für die freie Energie wird damit

$$F = \int_{\Omega} f dx = \int_{\Omega} (\varepsilon_e - T\varepsilon_s) a(\Psi, \nabla\Psi) + \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - T\frac{1}{\varepsilon_s}\right) w(\Psi) + f(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi) dx \quad (7.79)$$

mit $f_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi) = e_{bulk}(\Psi, T, \mathbf{c}) - T s_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi)$. Es ist dann

$$\begin{aligned} s &= -\partial_T f_{sf} = \varepsilon_s a(\Psi, \nabla\Psi) + \frac{1}{\varepsilon_s} w(\Psi) - \partial_T f_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi) \\ &= \varepsilon_s a(\Psi, \nabla\Psi) + \frac{1}{\varepsilon_s} w(\Psi) + s_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi) \end{aligned} \quad (7.80)$$

und damit $s = -\partial_T f$ erfüllt, wenn diese Relation für f_{bulk} gilt.

Der Gültigkeitsbereich dieser Relation ist damit auf Fälle, in denen sie nicht gilt, ausgedehnt, dies auf Kosten der unbegründeten Annahme an die Oberflächenenergie, dass sie eine Oberflächenentropie mit dem richtigen Vorzeichen induziert.

Die Terme, welche $f_{bulk}(e(\Psi, T, \mathbf{c}), \Psi)$ bilden, sind in Tabelle 7.1 zusammengetragen und entsprechen dem Üblichen. Die Entwicklungsgleichungen aus $\dot{\Psi} = \mathbb{M}^F \delta_{\Psi} F$ sind also von gleicher Form wie die aus $\dot{\Psi} = \mathbb{M}^S \delta_{\Psi} S$, beide sind klassische Phasenfeldgleichungen.

Autor	f	$s = -\partial_T f$	$e = f + Ts$	$\frac{\delta F}{\delta \Psi_i}$	$\frac{\delta S}{\delta \Psi_i}$	$\frac{\delta s}{\delta e}$ (formal)	Bemerkung
[PF90]	$L \frac{T-T_M}{T_M} h(\Psi)$ $-c_V T (\ln(T) - 1)$ $g(\Psi)$ $\frac{1}{2} \kappa \nabla \Psi ^2$	$-\frac{L}{T_M} h(\Psi)$ $c_V \ln(T)$ 0 $-\frac{1}{2} \frac{\kappa}{T} \nabla \Psi ^2$	$-L h(\Psi)$ $c_V T$ $g(\Psi)$	$L \frac{T-T_M}{T_M} h'(\Psi)$ 0 $g'(\Psi)$ $\kappa \Delta \Psi$	$-\frac{L}{T_M} h'(\Psi)$ 0 $0!$ $\frac{\kappa}{T} \Delta \Psi$	$\frac{1}{T_M}$ $\frac{1}{T}$ 0	$-\frac{1}{2} \frac{\kappa}{T} \nabla \Psi ^2 \neq$ $-\partial_T f!$
[AMW00]	$L \frac{T-T_M}{T_M} h(\Psi)$ $-c_p T (\ln(\frac{T}{T_M}) - 1)$ $\frac{1}{2} (W_e + T W_s) g(\Psi)$ $\frac{1}{2} (K_e + T K_s) \nabla \Psi ^2$	s.o. $c_p \ln(\frac{T}{T_M})$ $-\frac{1}{2} W_s g(\Psi)$ $-\frac{1}{2} K_s \nabla \Psi ^2$	s.o. $c_p T$ $\frac{1}{2} W_e g(\Psi)$ $\frac{1}{2} K_e \nabla \Psi ^2$	s.o. 0 $\frac{1}{2} (W_e + T W_s) g'(\Psi)$ $(K_e + T K_s) \Delta \Psi$	s.o. 0 $-\frac{1}{2} W_s g'(\Psi)$ $K_s \Delta \Psi$	s.o. $\frac{1}{T}$	

Tabelle 7.1: Zwei bekannte Phasenfeldmodelle. Das Modell nach [PF90] verwendet den Zusammenhang $\frac{\delta s}{\delta \Psi_i} = -\frac{1}{T} \frac{\delta f}{\delta \Psi_i}$ statt $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} (\frac{\partial f}{\partial T})$. Damit (siehe 5. Spalte) $\delta_\Psi S = -L \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) h'(\Psi) - \frac{\kappa}{T} \Delta \Psi - \frac{1}{T} w'(\Psi)$, welches von $\frac{\delta}{\delta \Psi_i} (\frac{\partial f}{\partial T})$ verschieden ist. Insbesondere enthält Letzteres keine Oberflächenterme. Das Modell nach [AMW00] kann als Versuch aufgefasst werden, dies zu vermeiden und aus der Entropiemaximierung Gleichungen zu erhalten, die gleiche Struktur wie die aus der freien Energie gewonnenen haben. Beiden Modellen ist gemein, dass sie eine phasenunabhängige freie Energie $\sim T(\ln(\cdot) - 1)$ besitzen, zu der phasenabhängig ein weiterer Term addiert wird. Im in dieser Arbeit vorgestellten Phasenfeldmodell ist das Vorgehen ein anderes, jede Phase hat eigene Entropie, innere Energie und damit auch freie Energie.

7.6 Potentiale für die eingeschränkte Betrachtung

Dieser Abschnitt beschreibt Ausdrücke für das Potential, die nicht von sich aus $\dot{\varphi} \in \mathcal{TG}^N$ (3.86) gewährleisten, sondern bei denen diese Eigenschaft durch eine entsprechende Mobilitätsmatrix nach Bemerkung 3.16 gesichert werden muss.

Hier sollen für die Terme $a(\Psi, \nabla \Psi)$, w , $\mathbf{k}_1(\Psi)$ und $k(c, \dots)$ aus den Gleichungen (7.49), die im Abschnitt 7.3 eingeführt wurden, für die dort und im Abschnitt 6.1.4 und in Vereinbarung 6.2 aber lediglich Eigenschaften spezifiziert wurden, geeignete konkrete Ausdrücke gefunden werden. Der Grenzflächenanteil am Potential $a(\Psi, \nabla \Psi)$ und w unterliegt nun einer Einschränkung weniger:

Für den Gradientenanteil am Potential ist wieder der Ausdruck (6.21),

$$a(\nabla \Psi) = \frac{1}{2} \langle \nabla \Psi, \mathbb{A} \nabla \Psi \rangle, \quad (7.81)$$

gewählt. Anders als beim vorherigen Modell ist hier aber die Gestalt von \mathbb{A} frei. Die Untersuchungen zu analytischen Lösungen in den Abschnitten 6.3.2 und 6.3.3 lassen es nach Folgerung 6.3 plausibel erscheinen, dass nur die Summe der Einträge $a_{ii} + a_{ij}$ die Dicke des Grenzbereichs zwischen den Phasen i und j bestimmt. Darüberhinaus ist die Dicke, also die Ausdehnung des Grenzbereichs in Normalenrichtung, eine Größe des Phasenfeldmodells und hat keine physikalische Interpretation. Wir wählen die einfache Form

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} a & \cdots & \gamma a \\ \vdots & \ddots & \\ \gamma a & \cdots & a \end{pmatrix} \quad (7.82)$$

für die Matrix. Solange $\gamma > -1/(N-1)$ ist, ist die Matrix positiv definit, siehe Gleichung (8.12).

Muldenpotential w

Für w ist $w(\Psi) = \tilde{w}(\delta_{1/2})^{-1} \tilde{w}(\Psi)$ mit

$$\tilde{w}(\Psi) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{j-1} \Psi_j^2 \Psi_k^2, \quad \tilde{w}(\delta_{1/2})^{-1} = 16 \quad (7.83)$$

eine häufige Wahl ([SPN⁺96], [TNDS98], [BJP04]). Offensichtlich sind die Bedingungen aus Vereinbarung 6.2 erfüllt, und die Ableitung ist

$$\frac{\delta w(\Psi)}{\delta \Psi_i} = 16 \cdot 2\Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2. \quad (7.84)$$

Das Auftreten von mehr als zwei Phasen ist bis jetzt noch nicht mit zusätzlichen Beiträgen belegt, was zur Bildung von hohen Anteilen unbeteiligter Phasen an den Grenzflächen führt (siehe 9.1.1). Das Hinzufügen von $m(\Psi) = k\tilde{m}(\Psi)$ mit

$$\tilde{m}(\Psi) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{j-1} \sum_{l=1}^{k-1} \Psi_j^2 \Psi_k^2 \Psi_l^2 \quad (7.85)$$

mindert das Auftreten dritter Phasen an Grenzflächen. Das ist wichtig, da ein Vorhandensein größerer Anteile weiterer Phasen es unmöglich macht, eine Grenzfläche als eine solche zwischen genau zwei Phasen anzusehen. Eine Grenzfläche ist dann immer eine Grenzfläche zwischen vielen Phasen, und für eine Phasengrenze gewählte Parameter werden in ihrer Wirkung von der Wirkung weiterer Phasen überlagert.

Die Ableitung ist⁴

$$\frac{\delta \tilde{m}(\Psi)}{\delta \Psi_i} = 2\Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2. \quad (7.86)$$

Es ist $\tilde{m}(\mathbf{e}_{1/3}) = \frac{1}{243}$, der Punkt $\Psi = \mathbf{e}_{1/3}$ bezeichnet den Vektor, bei dem drei Einträge gleich $1/3$ sind und die anderen verschwinden. Die Normierung der maximalen Potentialhöhe ist aber wenig sinnvoll.

Stattdessen soll der Beitrag m die Wirkung erzielen, dass an der Phasengrenze von Ψ_j und $\Psi_k \sim 1 - \Psi_j$, wir schreiben $\Psi \sim \mathbf{e}_{\frac{1}{2}, ik}$, die Wirkung von w auf eine in geringen Mengen vorhandene dritte Phase $\Psi_i \ll 1$ gemindert wird:

$$\frac{\delta_{\Psi_i}(\tilde{w}(\mathbf{e}_{1/2})^{-1} \tilde{w}(\Psi))}{k \delta_{\Psi_i} \tilde{m}}(\Psi \sim \mathbf{e}_{\frac{1}{2}, ik}) = \frac{16 \cdot 2\Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2}{2k\Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2} = \frac{16 \cdot \frac{1}{2}}{k \cdot \frac{1}{16}}. \quad (7.87)$$

Es würde also $k = 144$ die völlige Kompensation der Wirkung auf dritte Phasen Ψ_i bedeuten. Der Dreierbeitrag m zählt, wenn er eingesetzt wird, als Summand zum Muldenpotential w :

$$\frac{\delta w(\Psi)}{\delta \Psi_i} = 16 \cdot 2\Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 - 144 \cdot 2\Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2. \quad (7.88)$$

7.6.1 Treibende Kräfte

Beim entropiemaximierenden Modell resultieren treibende Kräfte für die Phasen aus den Beiträgen $\mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}\mathbf{c}) \ln(T)$ und der elastischen Entropie, beim die freie Energie minimierenden Modell aus $-T\mathbf{k}_1(\Psi) \cdot (\mathbb{K}\mathbf{c}) [\ln(T) - 1]$, der latenten Wärme $k(c, \dots)h(\Psi)$ bzw. $\mathbf{k}(c, \dots)\mathbf{h}(\Psi)$ und der elastischen inneren Energie $\frac{1}{2}\mathbb{T} \cdot \mathbb{E}$, wie den Gleichungen (7.49) zu entnehmen ist. Es ist nicht üblich, den Ausdruck $\delta_{\Psi} \{-T\mathbf{k}_1(\Psi) \cdot \mathbb{K}\mathbf{c} [\ln(T) - 1] + \mathbf{k}(c, \dots)\mathbf{h}(\Psi)\} = T\mathbf{k}'_1(\Psi) \cdot \mathbb{K}\mathbf{c} [\ln(T) - 1] + \mathbf{k}(c, \dots)\mathbf{h}'(\Psi)$ zu verwenden, üblich sind die Terme, die man in den Modellen aus Tabelle 7.1 findet:

$$\delta_{\Psi} \left\{ L \frac{T - T_M}{T_M} h(\Psi) - c_V T (\ln(T) - 1) \right\} = L \frac{T - T_M}{T_M} h'(\Psi). \quad (7.89)$$

Hier werden sie für vektorwertige Phasenfeldfunktionen formuliert, zur genauen Gestalt der $h(\Psi)$ siehe weiter unten in diesem Abschnitt.

⁴ Zur numerischen Umsetzung ist die Form

$$\frac{\delta \tilde{m}(\Psi)}{\delta \Psi_i} = 2\Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2 = 2\Psi_i \left\{ \sum_{k=2}^N \sum_{l=1}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2 - \Psi_i^2 \sum_{l=1}^N \Psi_l^2 + \Psi_i^4 \right\}.$$

geeignet, da sie die Wiederverwendung von Zwischenergebnissen für alle Phasenvariablen erlaubt.

Diese Terme entstammen zwar einem anderen Vorgehen, siehe dazu den Kommentar zu Tabelle 7.1, sind aber sinnvolle lineare Approximationen in T , solange man berücksichtigt, dass solche Modelle nur in einem begrenzten Temperaturbereich um T_M Anwendung finden dürfen. Bei einer technischen Wärmebehandlung, welche typischerweise ein mehrere hundert Grad großes Temperaturintervall ausfüllt, ist dies möglicherweise keine sinnvolle Approximation der Terme aus den Gleichungen (7.49) mehr. Diese sind ihrerseits unter der Voraussetzung konstanter Wärmekapazität entwickelt worden, was nach Bemerkung 3.9 nicht realistisch ist. Da das Verhalten von Stahl nachgebildet werden soll, wird obigem Ausdruck der Vorzug gegeben, unter der Voraussetzung eines kleinen Temperaturintervalls.

Es ist eine der Stärken des in Abschnitt 7.3 entwickelten Modells mit den durch die Gleichungen (7.49) gegebenen Potentialen, dass die von verschiedenen Wärmekapazitäten der unterschiedlichen Phasen induzierten treibenden Kräfte abgebildet sind. Bei den Modellen aus 7.1 finden diese keinen Eingang in die treibenden Kräfte! Der Effekt dieser ist einer eigenen Untersuchung würdig. Hierzu muss allerdings erst die Wärmekapazität oder genauer der Zusammenhang zwischen innerer Energie und Entropie besser abgebildet werden. Hier wollen wir uns auf Untersuchungen in einem mäßig großen Temperaturintervall beschränken.

Das den phasenabhängigen Faktor der Wärmekapazität darstellende Polynom $\mathbf{k}_1(\Psi)$ und das den phasenabhängigen Faktor der latenten Wärme darstellende Polynom $h(\Psi)$ bzw. $\mathbf{h}(\Psi)$ müssen beide grundsätzlich, sollen sie wie in (7.33) bzw. (7.37) gestaltet werden, ungeraden Grades sein, in einem $\Psi = \mathbf{e}_i$ ein Maximum, in einem $\Psi = \mathbf{e}_j$ das nächste Minimum und im zwischen diesen liegenden Punkt $\Psi = \mathbf{e}_{1/2,ij}$ einen Wendepunkt haben. Um sie als Gewichte einer Mischungsregel auffassen zu können, müssen sie $\mathbf{h}(\mathbf{e}_i) = \mathbf{e}_i$ erfüllen, dasselbe gilt für \mathbf{k}_1 . Nach 6.1.2 muss das Potential P auf \mathcal{G} seine Extrema in den $\Psi = \mathbf{e}_i$ haben. Der Anteil der Volumenenergiedichte f_{df} , welcher die treibenden Kräfte verursacht, wird deshalb mit $\partial_\Psi f_{df}(\mathbf{e}_i) = 0$ für alle i modelliert, indem $\mathbf{k}_1(\Psi)$ und $\mathbf{h}(\Psi)$ diese Eigenschaft für alle i bekommen. Auf die reinen Phasen wirkt dann keine treibende Kraft.

Es ist also ein Polynom $h(\Psi) : \mathbb{R}^N \mapsto \mathbb{R}$ zur Gestaltung der genannten Terme nötig, das diesen Anforderungen genügt.

Man findet leicht Polynome $\partial_\Psi \tilde{h}(\Psi)$ mit $\partial_\Psi \tilde{h}(\Psi = \mathbf{e}_i) = 0$, die beiden bekanntesten sind

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \Psi_i}(\Psi) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \Psi_j^2 \Psi_k^2 \quad (7.90)$$

und

$$\tilde{h}(\Psi) := \sum_i \tilde{h}(\Psi_i) \quad (7.91)$$

mit $\tilde{h}(\Psi_i) : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$, welche

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \Psi_i}(\Psi) = \Psi_i^2 (\Psi_i - 1)^2 \quad (7.92)$$

gehören [BJP04], und berechnet das zugehörige Potential durch Integration. Im ersteren Falle ist die Integrierbarkeitsbedingung nicht erfüllt! Er muss, will man ihn einsetzen, als eine Approximation des zweiten Ausdrucks verstanden werden. Dessen Integration liefert

$$\tilde{h}(\Psi) := \int \Psi^2 (\Psi - 1)^2 d\Psi = \int \Psi^4 - 2\Psi^3 + \Psi^2 d\Psi = \frac{1}{5}\Psi^5 - \frac{1}{2}\Psi^4 + \frac{1}{3}\Psi^3 + c, \quad (7.93)$$

mit der Wahl $c = 0$ ist $\tilde{h}(0) = 0$ und $\tilde{h}(1) = \frac{1}{30}$.

Der phasenabhängige Faktor der Bindungsenergien wird dann zu

$$h(\Psi) = \tilde{h}(1)^{-1} \tilde{h}(\Psi) \quad (7.94)$$

gewählt. Der Faktor $\tilde{h}(1)^{-1} = 30$ macht h als Gewicht einer nichtlinearen Mischungsregel verwendbar und macht außerdem verschiedene Polynome vergleichbarer.

Der Vektor der phasenabhängigen Faktoren zur Wärmekapazität $\mathbf{k}_1(\Psi)$ wird, die eben gefundenen Polynome verwendend, sinnvollerweise als

$$\mathbf{k}_1(\Psi) = (\tilde{h}(1)^{-1} \tilde{h}(\Psi_i))_i. \quad (7.95)$$

gewählt. Dank $h(1) = 1$ führt dies dann eine nichtlineare Mischungsregel für die Wärmekapazitäten. Natürlich kann man für \mathbf{h} aus (7.37) den gleichen Vektor verwenden:

$$\mathbf{k}(c, \dots) \mathbf{h}(\Psi) = \mathbf{k}(c, \dots) (\tilde{h}(1)^{-1} \tilde{h}(\Psi_i))_i, \quad (7.96)$$

wobei dann $\mathbf{k}(c, \dots)$ der Vektor der Bindungsenergien der Phasen ist. So hat man auch hier obige nichtlineare Mischungsregel.

Es sei darauf hingewiesen, dass statt $\partial_\Psi h(\mathbf{e}_i) = 0$ auch $\nabla_\Psi \mathbf{h}(\mathbf{e}_i) \cdot \mathbf{v} = 0$ für alle \mathbf{v} mit $\mathbf{v} \cdot \mathbf{1} = 0$ genügt. Das Polynom dritten Grades des Modells aus [SPN⁺96] und [TNDS98] gewährleisten dies, aber nicht $\partial_\Psi h(\mathbf{e}_i) = 0$.

Aus der elastischen inneren Energie resultiert beim die freie Energie minimierenden Modell die treibende Kraft für die Phasen

$$\frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_j}. \quad (7.97)$$

Auch hier soll nun $\frac{\delta(\mathbb{E} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E})}{\delta \Psi_j}(\Psi = \delta_i) = 0$ für alle i gelten. Betrachtung von (7.63) und den folgenden Gleichungen offenbart, dass dies bei Verwendung der Reuss-Schranke (B.25) ebenso wie die Verwendung der Voigt-Schranke (B.26) nicht gegeben ist. Also muss $\frac{\delta(\mathbb{E} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E})}{\delta \Psi_j}(\Psi = \delta_i) = 0$ durch die Gewichte der Mischungsregel gewährleistet werden. Als solche werden nun die Polynome h vom vorhergehenden Abschnitt verwendet: Statt der Mischungsregel mit linearen Gewichten (B.26) ist hier

$$\mathbb{C}_{\text{Eff}} = \sum_i h(\Psi_i) \mathbb{C}_i \quad (7.98)$$

mit den Antwortmatrizen der reinen Phasen \mathbb{C}_i . Es ist dann

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i} \mathbb{C}_{\text{Eff}} = h'(\Psi_i) \mathbb{C}_i. \quad (7.99)$$

Für $\frac{\delta(\mathbb{E} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E})}{\delta \Psi_j}(\Psi = \delta_i) = 0$ muss die Mischungsregel für die inelastischen Dehnungen ebenfalls solche Gewichte verwenden. Statt $\mathbb{E}_{\text{inel}} = \sum \Psi_i \mathbb{E}_{i,\text{inel}}$ sei hier

$$\mathbb{E}_{\text{inel}} = \sum h(\Psi_i) \mathbb{E}_{i,\text{inel}}. \quad (7.100)$$

Die Gleichung (7.63) lautet dann

$$\frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbb{E}_{\text{el}} \cdot \mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{\text{el}})}{\delta \Psi_i} = (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \left[-\mathbb{C}_{\text{Eff}} h'(\Psi_i) \mathbb{E}_{i,\text{inel}} + \frac{1}{2} h'(\Psi_i) \mathbb{C}_i (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \right]. \quad (7.101)$$

Andere Autoren verwenden Polynome h dritten Grades zur Modellierung thermodynamischer Kräfte [TNDS98], [SPN⁺96].

7.6.2 Das volle System

Mit (3.33)

$$\dot{\Psi} = -\mathbb{M}\nabla_{\Psi}F$$

setzt sich das Gleichungssystem aus den vorangegangenen Ausdrücken (6.22), (7.88), (7.89) und (7.101) wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{\delta f}{\delta \Psi_i} = & -\varepsilon \operatorname{div} \mathbb{A} \nabla \Psi + \frac{1}{\varepsilon} \left[32 \Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 - 288 \Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2 \right] + L \frac{T - T_M}{T_M} h'(\Psi_i) \\ & + (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \left[-C_{\text{Eff}} h'(\Psi_i) \mathbb{E}_{i,\text{inel}} + \frac{1}{2} h'(\Psi_i) C_i (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) \right]. \end{aligned} \quad (7.102)$$

Dazu kommt das Cauchy'sche Gesetz für die Spannungen (3.10) unter Vernachlässigung der Trägheit und ohne externe Feldkräfte, dafür mit thermischen und phasenbedingten Dehnungen:

$$\operatorname{div} C_{\text{Eff}} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{\text{inel}}) = \mathbf{0}. \quad (7.103)$$

Die Antwortmatrix C_{Eff} ist in der Elastizitätsgleichung durch eine Mischungsregel in den Phasen nach (B.26) gegeben, ihre Ableitung nach den Phasen in den Phasengleichungen verwendet aus den üblichen Gründen die Regel (7.98). Diese Inkonsistenz dürfte keine Auswirkungen auf das Systemverhalten haben. Für die inelastischen Dehnungen \mathbb{E}_{inel} gilt das Gleiche. Sowohl die elastischen Konstanten C_i als auch die inelastischen Dehnungen $\mathbb{E}_{i,\text{inel}}$ der Reinstoffe sind stückweise affin lineare, stetige und isotrope Funktionen der Temperatur. Sie ergeben sich durch

$$\mathbb{E}_{\text{inel}} = \varepsilon \operatorname{Id} = \frac{(\rho_0 - \rho(T, \Psi))}{3\rho(T, \Psi)} \operatorname{Id}. \quad (7.104)$$

Die Dehnungen ergeben sich aus $\Delta V = -V_0 + V_0(1 + \varepsilon)^3$ auf drei Zeilen unter Verwendung von $V = 1/\rho$ unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung, siehe [Wol02] und verwandte Schriften. Die Werte von ρ sind affin lineare Interpolationen in Ψ_i und T , basierend auf Meßdaten des Materials 100Cr6 des Sonderforschungsbereichs 570 Verzugsbeherrschung beim Stahl.

Die Erhaltungsgleichung für die innere Energie ist durch Gleichung (7.62) gegeben. Es wurden allerdings die Quellen aus der latenten Wärme und der Dissipation nicht implementiert, da aufgrund des kleinen Rechengebietes die Temperatur als von den großen Flüssen bestimmt angesehen werden kann.

Eine Implementierung der chemischen Konzentrationen entfällt aufgrund der Annahme, dass der Prozess im Eutektikum stattfindet. Das Modell liefert aber durch (3.34) mit umgekehrten Vorzeichen, angewandt auf die freie Energie, ein Gesetz für diese.

Nach dem ersten Lemma von Strang, Lemma 1, ist zu vermuten, dass sich für dieses Problem die Konvergenzordnung in der Gitterweite h bezüglich des H^1 -Fehlers gegenüber der Ordnung nach Relation (5.16) verschlechtert, denn die rechte Seite der Gleichungen für die Phasen enthalten den diskreten Verschiebungsgradienten, welcher als Gradient von Lösungskomponenten aus simplexweisen Polynomen einen um eins verringerten Grad gegenüber diesen besitzt und dessen Approximationsqualität in Abhängigkeit von h demnach um eine Potenz schlechter ist. Auch die A-priori-Abschätzung nach Douglas und Dupont Relation (5.18) hat die H^1 -Norm der Bestapproximation auf der rechten Seite und erlaubt diesen Verlust von Konvergenzordnung. Diesem Problem kann hier nicht nachgegangen werden.

Kapitel 8

Fragen der Modellierung und der Numerik

In diesem Kapitel werden Fragen der Modellierung der austenitisch-perlitischen Umwandlung eines Materialstücks der Größe einiger Kristallkörner durch ein Phasenfeldmodell behandelt und auf Probleme der Numerik eines solchen Modells eingegangen.

8.0.3 System und Diskretisierung

Es werden die diskreten Lösungen der Gleichungen für die Phasenvariablen, die Temperatur und die Verschiebung aus Abschnitt 7.6.2 berechnet. Im folgenden Abschnitt wird dargelegt, dass das Phasenfeld mit acht Komponenten realisiert wird. Die chemische Wirkung und das Verhalten der Legierungselemente sind bis auf den Einsatz der für 100Cr6 passenden Materialparameter nicht in die Modellierung integriert. Es werden also die Gleichungen (3.33) und (7.102), die Fassung (7.103) des Cauchy'schen Bewegungsgesetz und die Erhaltungsgleichung der inneren Energie (7.62) ohne latente Wärme und Dissipation¹ mit dem Schema (5.9) diskretisiert. Möglich wäre, alle Komponenten des Phasenfeldes, die Temperatur und die Verschiebung als den Vektor \mathbf{u} des Diskretisierungsschemas aufzufassen. Im zu diskretisierenden System nach Abschnitt 7.6.2 erscheinen aber lineare Abhängigkeiten von Phasen nur in den Gleichungen für die Phasen, lineare Abhängigkeiten von den Ableitungen der Verschiebungen nur in den Gleichungen für diese und lineare Abhängigkeiten von der Temperatur nur in der Temperaturgleichung, weshalb die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ des diskreten Systems nach (5.9) Blockstruktur mit drei Blöcken besitzt. Die nichtlinearen Abhängigkeiten gehen in die rechte Seite ein.

Das erlaubt es uns, zuerst einen Block des Systems, beispielsweise das Multiphasenfeld, zu lösen, deren Lösung dann zur Berechnung der Koeffizienten und rechten Seiten des nächsten Blocks, der Energieerhaltungsgleichung, zu verwenden, und den dritten Block, die Verschiebungen, dann mit den Lösungen des ersten und zweiten Blocks zu assemblieren. Man erkennt die Analogie zum Gauss-Seidel- oder auch Einzelschrittverfahren. Das geschilderte Vorgehen könnte man als Blockverfahren bezeichnen. Dieses Vorgehen ist günstiger bezüglich der Kon-

¹Diese Beziehung wurde nicht implementiert, da aufgrund des kleinen Rechengebietes die Temperatur als von den großen Flüssen bestimmt angesehen werden kann.

vergenz und der Stabilität. Die diskreten Gleichungen haben so die Form

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi_h^{l+1}, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle + \tau \vartheta \left\{ \varepsilon \left\langle \mathbb{M} \mathbb{A} \nabla \Psi_h^{l+1}, \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right\} \\
& = \left\langle \Psi_h^l, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle + \tau(1 - \vartheta) \left\{ -\varepsilon \left\langle \mathbb{M} \mathbb{A} \nabla \Psi_h^l, \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \right\} \\
& + \tau \frac{1}{\varepsilon} \left\langle \mathbb{M} \left(\left(\left(32 \Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 - 288 \Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2 \right) \right) \right)_i \right\rangle, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \\
& + \tau \left\langle \mathbb{M} \left(\left(L \frac{T - T_M}{T_M} h'(\Psi_{h,i}^l) \right) \right)_i \right\rangle, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \\
& + \tau \left\langle \mathbb{M} \left(\left((\mathbb{E}_h^l - \mathbb{E}_{\text{inel}}^l) \left[-\mathbb{C}_{\text{Eff}}^l h'(\Psi_{h,i}^l) \mathbb{E}_{\text{inel}}^l + \frac{1}{2} h'(\Psi_{h,i}^l) \mathbb{C}_i (\mathbb{E}_h^l - \mathbb{E}_{\text{inel}}^l) \right] \right) \right)_i \right\rangle, \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \\
& \text{für alle } \varphi_{\hat{i}, \hat{k}}, \quad \hat{i} = 1, \dots, N, \quad \hat{k} \in \hat{S}^{\hat{i}} \quad (8.1)
\end{aligned}$$

Randterme für die Phasenfeldgleichungen entfallen aufgrund der periodischen Randbedingungen.

$$\begin{aligned}
& \left\langle c_p T_h^{l+1}, \varphi_{N+1, \hat{k}} \right\rangle + \tau \vartheta \left\{ \left\langle k \nabla T_h^{l+1}, \nabla \varphi_{N+1, \hat{k}} \right\rangle - \int_{\partial \Omega} \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}, t_{l+1}) \varphi_{N+1, \hat{k}} da \right\} \\
& = \left\langle c_p T_h^l, \varphi_{N+1, \hat{k}} \right\rangle + \tau(1 - \vartheta) \left\{ -\varepsilon \left\langle k \nabla T_h^l, \nabla \varphi_{N+1, \hat{k}} \right\rangle + \int_{\partial \Omega} \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}, t_l) \varphi_{N+1, \hat{k}} da \right\} \\
& \text{für alle } \varphi_{N+1, \hat{k}}, \quad \hat{k} \in \hat{S}^{\hat{i}} \quad (8.2)
\end{aligned}$$

Hier ist vorausgesetzt, dass die Flüsse, auch die durch den Rand, die Gleichung dominieren und die zahlreichen Quellen vernachlässigt werden können.

$$\begin{aligned}
& \vartheta \left\langle \mathbb{C}_{\text{Eff}}^l \frac{1}{2} \left((\nabla + \nabla^\top) \mathbf{u}_h^{l+1} \right), \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \\
& = +(1 - \vartheta) \left\langle -\mathbb{C}_{\text{Eff}}^l \frac{1}{2} \left((\nabla + \nabla^\top) \mathbf{u}_h^l \right), \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle + \left\langle \mathbb{C}_{\text{Eff}}^l \mathbb{E}_{h, \text{inel}}^l, \nabla \varphi_{\hat{i}, \hat{k}} \right\rangle \\
& \text{für alle } \varphi_{\hat{i}, \hat{k}}, \quad \hat{i} = N + 1, \dots, N + 1 + d, \quad \hat{k} \in \hat{S}^{\hat{i}} \quad (8.3)
\end{aligned}$$

Die Antwortmatrix \mathbb{C}_{Eff} und die inelastischen Dehnungen hängen nach Gleichung (7.98) beziehungsweise (7.104) von der Phase und Temperatur ab, und zwar stets von den Werten des vorangegangenen Zeitschritts. In allen Gleichungen ist $\mathbb{E} = \frac{1}{2} ((\nabla + \nabla^\top) \mathbf{u})$.

Das physikalische Modell aus Abschnitt geht noch weit über das wie oben implementierte Modell nach Abschnitt 7.6.2 hinaus, und die numerischen Beispiele aus Kapitel 9 nutzen noch nicht alle implementierten Möglichkeiten.

8.1 Typen von Grenzflächen und ihre Koeffizienten

Das Modell zur Beschreibung des Verhaltens von Grenzflächen in einem austenitisch-perlitischen Gefüge muss die folgenden Typen von Grenzflächen beschreiben:

1. die Grenzfläche zwischen zwei perlitischen Körnern (Kürzel pp)
2. die Grenzfläche zwischen einer perlitischen und einer austenitischen Phase innerhalb eines Kristallkorns (ap)
3. die Grenzfläche zwischen einem perlitischen Korn und einem austenitischen Korn (ap_gb : Grain Boundary)
4. die Grenzfläche zwischen zwei austenitischen Körnern (aa).

Durch Kenntnis dieser vier physikalischen Situationen ist das Modellverhalten festgelegt. In einem Modell aus mehreren Körner mit mehr Grenzflächen soll sich jede dieser Flächen eines obigen Typs entsprechend verhalten.

Es gibt damit die verschiedenen Typen von Parametern

1. die Wirkung von Perlit auf sich selbst (eigenes Korn) p
2. die Wirkung von Perlit auf den Perlit eines anderen Korns pp
3. die Wirkung von Perlit auf den Austenit im eigenen Korn ap und die umgekehrte Wirkung pa
4. die Wirkung von Perlit auf den Austenit eines anderen Korns ap_gb und die umgekehrte Wirkung pa_gb
5. die Wirkung von Austenit auf den Austenit eines anderen Korns aa
6. die Wirkung von Austenit auf sich selbst (eigenes Korn) a

Koeffizienten, die der Beschreibung dieses Systems von acht Wirkungen dienen, notieren wir in einer 4×4 -Matrix mit diesen acht Freiheitsgraden. Diese beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Größen des kleinsten Systems, in welchem alle oben aufgeführten Wirkungszusammenhänge vorkommen: einem System mit zwei perlitischen und zwei austenitischen Phasen.

	Perlit 1	Perlit 2	Austenit 1	Austenit 2
Perlit 1	p	pp	ap	ap_gb
Perlit 2	pp	p	ap_gb	ap
Austenit 1	pa	pa_gb	a	aa
Austenit 2	pa_gb	pa	aa	a

Tabelle 8.1: Koeffizientenschema des kleinsten Phasensystems, in dem alle Typen von Grenzflächen vorkommen.

Für das Multiphasenfeldmodell ist, wie zu Gleichung (6.21) festgestellt wurde, der Parameter \mathbb{A} sinnvollerweise symmetrisch zu wählen. Das bedeutet nach Bemerkung 6.3 keine wesentliche Einschränkung des Modells. Nach Onsager ist die Mobilitätsmatrix ebenfalls symmetrisch, weshalb die Parameter unserer Modelle in der Form

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} a_p & a_{pp} & a_{ap} & a_{ap_gb} \\ \vdots & a_p & a_{ap_gb} & a_{ap} \\ & & a_a & a_{aa} \\ \text{symm.} & \dots & & a_a \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbb{M} = \begin{pmatrix} m_p & m_{pp} & m_{ap} & m_{ap_gb} \\ \vdots & m_p & m_{ap_gb} & m_{ap} \\ & & m_a & m_{aa} \\ \text{symm.} & \dots & & m_a \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

darstellbar sind.

Ein System von vier perlitischen und vier austenitischen Phasen hat also die folgende Indexmatrix:

$$\begin{pmatrix} p & pp & pp & pp & ap & ap_gb & ap_gb & ap_gb \\ & p & pp & pp & ap_gb & ap & ap_gb & ap_gb \\ & & p & pp & ap_gb & ap_gb & ap & ap_gb \\ & & & p & ap_gb & ap_gb & ap_gb & ap \\ & & & & a & aa & aa & aa \\ & & & & & a & aa & aa \\ \text{symm.} & & & & & & a & aa \\ & & & & & & & a \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

Will man die Koeffizienten eines Modells für vier Phasen nach (8.4) für ein auf mehr Phasen erweitertes Modell verwenden, wie obiges achtkomponentiges Modell, müssen zur Wahrung der positiven Semidefinitheit und von Kern $\mathbb{M} = \mathbf{1}$ die Einträge pp aus (8.4) durch die Anzahl der perlitischen Phasen verringert um eins dividiert werden, bevor sie im Schema (8.5) verwendet werden. Analoges gilt für die Koeffizienten für die Wechselwirkungen von austenitischen und perlitischen Körnern und die zwischen austenitischen Körnern. Dies formulieren wir als

Bemerkung 8.1. Da ein Phasenfeldmodell nach (3.33) positive Semidefinitheit der Mobilitätsmatrix und Kern $\mathbb{M} = \mathbf{1}$ gewährleisten muss, ist es nicht möglich, auf diese Weise zwei Modelle mit gleichem Einfluss der Phasen aufeinander, aber unterschiedlicher Anzahl von Phasen zu konstruieren.

Nach dem Vierfarbenproblem in zwei Raumdimensionen kann jede Zerlegung eines Gebietes $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ mit vier Farben so gefärbt werden, dass nirgends zwei Teilgebiete einer Farbe aneinanderstossen. Deshalb sind vier Phasen jedes Typs zur Kennzeichnung der Körner ausreichend und dieses System für Simulationen beliebiger Anordnungen von Körnern in \mathbb{R}^2 geeignet. Dies gilt, solange kein Topologiewechsel stattfindet. Die Modellierung der Korngrenzen mit geringer Mobilität macht Topologiewechsel unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich. Findet ein solcher statt, wachsen unter Umständen Körner mit gleicher Komponente des Phasenfeldes zusammen. Dieses Fehlverhalten ist aber leicht zu erkennen.

Im dreidimensionalen Raum ist nicht klar, wieviele Farben man zur Gebietskennzeichnung benötigt. Im Allgemeinen sind dies mehr als vier.

8.2 Eigenschaften der Matrix des diskreten Systems

Ein Element der Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ des diskreten Systems hat nach (5.9) die Form

$$\left(\begin{array}{l} \langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \rangle_{L_2(\Omega)} \\ + \tau \vartheta \left\{ \langle \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \rangle_{L_2(\Omega)^d} - \int_{\partial \Omega} \mathbf{D} \nabla \varphi_{i,k} \cdot \mathbf{n} \varphi_{\hat{i},\hat{k}} da + \langle \mathbf{c}(\mathbf{x}, t_{l+1}) \varphi_{i,k}, \varphi_{\hat{i},\hat{k}} \rangle_{L_2(\Omega)} \right\} \end{array} \right)_{ik, \hat{i}\hat{k}} \quad (8.6)$$

Hier wurden die Koeffizienten der $\sum_i \#(S_i)$ Gleichungen, die wegen der Gültigkeit von (5.9) für alle $\varphi_{\hat{i},\hat{k}}$, $\hat{i} = 1, \dots, N$, $\hat{k} \in S^{\hat{i}}$ gelten müssen, als Matrix mit den Zeilen ik und den Spalten $\hat{i}\hat{k}$ dargestellt. In der Diskretisierung der Gleichungen für das Phasenfeld ist normalerweise $\mathbf{F} =$

Id und Neumann-Randbedingungen sind homogen. Der lineare Anteil der Ableitungsordnung 0 ist hier nach (6.20)

$$\mathbf{c}(x_k, t_{l+1}) = +\lambda(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}), \quad (8.7)$$

die Matrix des Gradiententermes ist $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbb{M} \mathbb{A}$.

Wir wollen das Spektrum von $\tilde{\mathbf{A}}$ untersuchen, u.a. um einen geeigneten Löser für das System wählen zu können. Insbesondere: Ist $\tilde{\mathbf{A}}$ positiv definit, $\mathbf{z}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{z} > 0$ für alle $\mathbf{z} \neq \mathbf{0}$, $\mathbf{z} \in \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}$? Für Dirichlet- und homogene Neumann-Probleme lautet die Matrix

$$\tilde{\mathbf{A}} = \left(\left(\underbrace{\langle \varphi_{i,k}, \varphi_{i,k} \rangle}_1 + \tau \vartheta \left\{ \underbrace{\langle \varepsilon \mathbb{M} \mathbb{A} \nabla \varphi_{i,k}, \nabla \varphi_{i,k} \rangle}_2 + \underbrace{\langle (\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}) \varphi_{i,k}, \varphi_{i,k} \rangle}_3 \right\} \right)_{ik, \widehat{ik}} \right).$$

Die Zugehörigkeit der Skalarprodukte zu den Räumen ist wie in obiger Gleichung. Im Folgenden sei wie in (5.5) mit \mathbf{v} ein Vektor des $\mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}$ bezeichnet und mit $\mathbf{v}_h(\mathbf{x})$ die durch $\mathbf{v}_h(\mathbf{x}) = \sum (\mathbf{v})_{ik} \varphi_{ik}$ stückweise polynomiale Funktion, als deren Koeffizientenvektor \mathbf{v} dient. Für $\mathbf{z}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{z} > 0$ ist die positive Definitheit der Summanden 1-3 hinreichend.

Für die aus den Zeitableitungen resultierende Matrix (1) gilt

$$\left\langle \mathbf{v} \left\langle \varphi_{i,k}, \varphi_{i,k} \right\rangle, \mathbf{v} \right\rangle_{\mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}, \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}} = \|\mathbf{v}_h(\mathbf{x})\|_{H^0}^2 > 0 \quad \text{für alle } \mathbf{v}_h(\mathbf{x}) \neq \mathbf{0}. \quad (8.8)$$

In Modellen mit $\mathbf{F} \neq \text{Id}$ genügt zum Nachweis von $\left\langle \mathbf{v} \left\langle \mathbf{F} \varphi_{i,k}, \varphi_{i,k} \right\rangle, \mathbf{v} \right\rangle > 0$ die positive Definitheit von \mathbf{F} : Ist dies der Fall, dann gilt

$$\langle \mathbf{F} \mathbf{v}_h(\mathbf{x}), \mathbf{v}_h(\mathbf{x}) \rangle_{\mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}, \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}} > 0 \quad \text{für alle } \mathbf{x} \in \Omega, \quad \text{für alle } \mathbf{v}_h(\mathbf{x}) \neq \mathbf{0}, \quad (8.9)$$

Integration über Ω liefert $\langle \mathbf{F} \mathbf{v}_h, \mathbf{v}_h \rangle_{H^0} > 0$. In der Regel ist $\mathbf{F} \sim \text{Id}$ und damit positiv definit.

Auf den Strafterm (3) wenden wir das gleiche Argument wie eben zu Gleichung (8.9) an, damit reicht es, positive Semidefinitheit von $\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}$ zu zeigen.

Offensichtlich hat $\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}$ den Eigenvektor $\mathbf{1}$ zum Eigenwert $\lambda_1 = N$. Dies ist der einzige Eigenwert, der nicht verschwindet, da alle zu $\mathbf{1}$ orthogonalen Vektoren im Kern von $\mathbf{1} \otimes \mathbf{1}$ liegen. Damit ist diese Matrix positiv semidefinit.

Für den Term (2) lautet Argument (8.9)

$$\langle \mathbb{M} \mathbb{A} \nabla \mathbf{v}_h(\mathbf{x}), \nabla \mathbf{v}_h(\mathbf{x}) \rangle_{\mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}, \mathbb{R}^{\sum_i \#(S_i)}} > 0 \quad \text{für alle } \mathbf{x} \quad \Leftrightarrow \mathbb{M} \mathbb{A} \text{ pos. def.} \quad (8.10)$$

Für die Eigenwerte eines Matrixproduktes, bei dem ein Faktor positiv definit ist, gilt

$$\lambda_{\min}(\mathbb{A} \mathbb{B}) \geq \lambda_{\min}(\mathbb{A}) \lambda_{\min}(\mathbb{B}). \quad (8.11)$$

Sind \mathbb{A} und \mathbb{M} positiv definit, dann auch das Produkt, ist eine der Matrizen positiv semidefinit, dann auch das Produkt. Laut Folgerung 3.6 muss \mathbb{M} bei sinnvoller Wahl diese Eigenschaft besitzen. Wir benötigen lediglich noch Kriterien, um \mathbb{M} entsprechend zu gestalten bzw. zu beurteilen. Hinreichende Kriterien sind durch Satz 3.17 gegeben, sie lauten $\mathbb{M} \mathbf{1} = \mathbf{0}$ und $(m_{ii}) > 0$ und $(m_{ij}) < 0$ für $i \neq j$ für die Komponenten von \mathbb{M} .

Das Spektrum von \mathbb{A} lässt sich einfach berechnen: Nach Abschnitt 7.6 ist

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} a & \gamma a & \cdots & \gamma a \\ \vdots & \ddots & & \\ \gamma a & \cdots & \cdots & a \end{pmatrix}.$$

Damit ist

$$EV_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \leftarrow i\text{-te Stelle, } i > 1, \quad \mathbb{A} \cdot EV_i = \begin{pmatrix} a - \gamma a \\ 0 \\ \vdots \\ -a + \gamma a \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix},$$

also $EW_i = (1 - \gamma)a$ und

$$EV_0 = \mathbf{1}, \quad \mathbb{A}EV_0 = (a + (n - 1)\gamma)\mathbf{1}. \quad (8.12)$$

Die Matrix \mathbb{A} ist also positiv definit, solange $\gamma > -1/(n - 1)$ gewählt wird.

Kapitel 9

Simulationen

9.1 Tests an einfachen Situationen

An einfachen Situationen wird getestet, ob das Modell aus Abschnitt 7.6 das Erhoffte leistet. Dazu werden Simulationen mit einem System partieller Differentialgleichungen, die durch Gleichung (7.102) unter vereinfachten treibenden Kräften

$$\dot{\Psi} = -\mathbb{M} \left\{ -\varepsilon \operatorname{div} \mathbb{A} \nabla \Psi + \frac{1}{\varepsilon} \left[32 \Psi_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Psi_j^2 - \alpha \cdot 288 \Psi_i \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{k-1} \Psi_k^2 \Psi_l^2 \right] + df h'(\Psi) \right\} \quad (9.1)$$

für die Phasen gegeben ist, durchgeführt.

Um das Verhalten ohne Krümmungseinfluss studieren zu können, wurde eine gerade Grenzfläche, welche ein rechteckiges Gebiet $\Omega = [0, 2] \times [0, 1] \subset \mathbb{R}^2$ in y -Richtung durchzieht, als Startlösung gewählt und die Entwicklung der Lösung berechnet. Es handelt sich also um Pseudo-2d-Rechnungen, deren Lösung von y unabhängig ist. Stets wurden Rechnungen zu obiger Gleichung mit acht Phasen zu zwei Typen von Phasen nach Tabelle 8.1 aus Abschnitt 8.1 durchgeführt, und mit vier Phasen zweier Typen, auf gleiche Weise realisiert. Die Mobilitätsmatrizen der beiden Systeme sind dem Schema der Tabelle 8.1 gehorchend durch die Gleichungen (9.2) und (9.3) gegeben.

9.1.1 Wirkung der Dreierprodukte

Um die Wirkung der Produkte zwischen drei Phasen (7.85) zu verdeutlichen, sind in Abbildung 9.1 Simulationen mit obiger partieller Differentialgleichung mit $\alpha = 0$ und $\alpha = 0.3$ gegenübergestellt. In letzterer Rechnung wurde der aus den Produkten über drei Phasen resultierende Term mit einem Faktor von 0.3 versehen, da in voller Gewichtung allzu nachteilige Effekte auf die Zeitschrittweite auftraten. Es waren dann allzu kleine Zeittoleranzen notwendig, um oszillierende Zeitschrittweiten zu vermeiden.

Es ist für das Funktionieren des Modells von Bedeutung, wie stark jene Phasen sich ausbilden, die nicht zu den die Grenzfläche bildenden, benachbarten Körnern oder Phasen gehören, denn zwischen diesen Fremdphasen und den eigentlichen Phasen bestehen andere Wechselwirkungen als zwischen den die Grenzfläche bildenden Phasen. In der in Bild 9.1 gezeigten Situation zum Beispiel bremst die blaue Phase die Umwandlung, da sie wie die linke Phase perlitisch ist und damit kein Potentialgefälle ihr gegenüber hat. Zudem hat sie eine niedrigere Mobilität

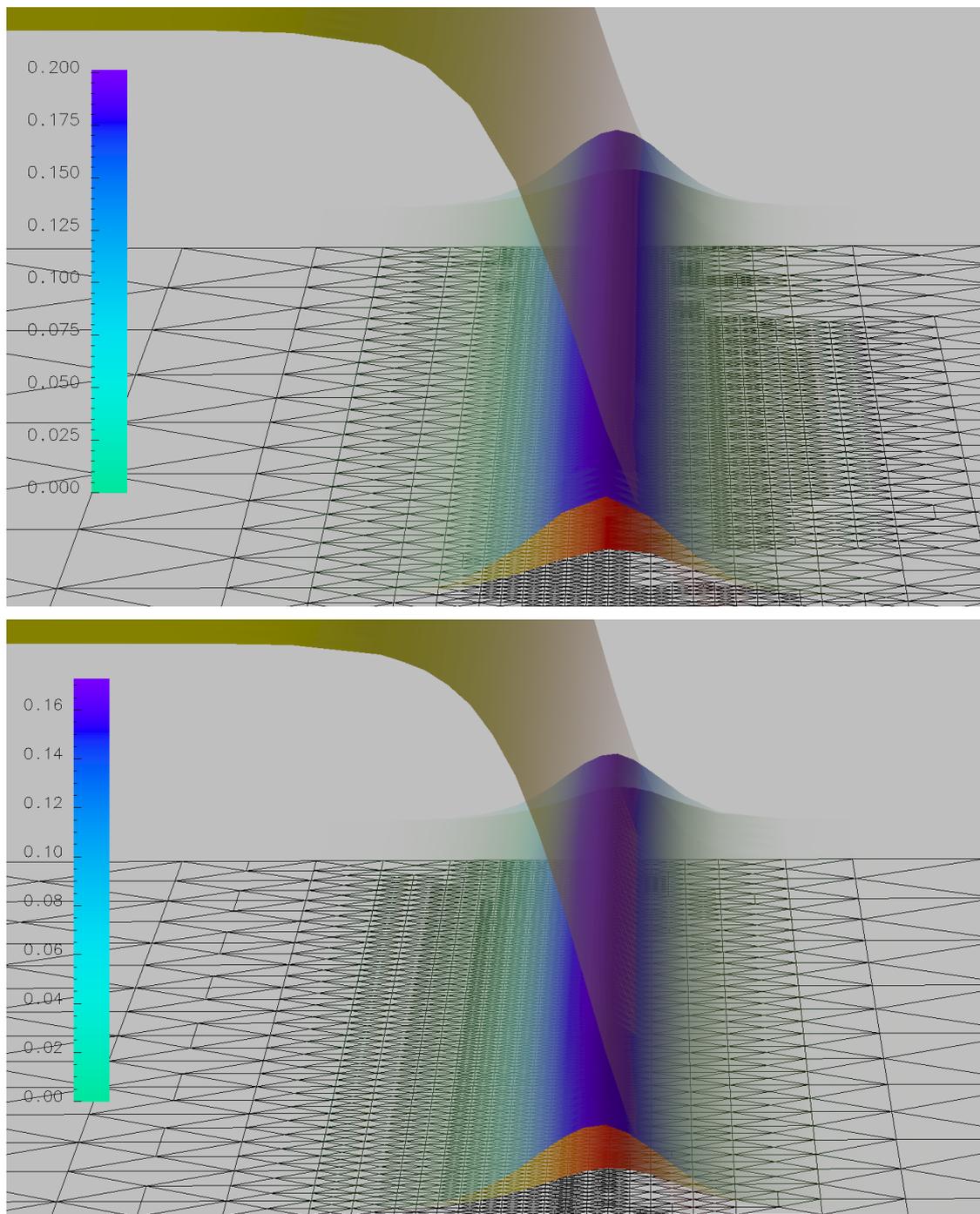


Abbildung 9.1: Schnitt durch eine Grenzfläche. Die Phasenfeldfunktion hat vier Komponenten, kann also zwei Körner mit je austenistischer und perlitischer Phase darstellen. Ihre Koeffizientenmatrizen entsprechen dem Schema 8.1. Die linke, gelbe Phase ist thermodynamisch begünstigt (Perlit Korn eins), die Grenzfläche ist mit hoher Mobilität modelliert, die Grenze kann also als Innerkorngrenze betrachtet werden. In der rechten Bildhälfte nimmt also die dritte Komponente der Phasenfunktion den Wert 1 an (Austenit Korn 1). Dazwischen bilden sich kleinere Anteile der Phasen 2 (Perlit Korn 2, blau) und 4 (Austenit Korn 2, rot). Auf dem unteren Bild ist die Lösung der Simulation mit den Dreierbeiträgen zum Potential wie in (7.85) dargestellt. Die Situation ist ansonsten mit der des oberen Bildes identisch.

in Bezug auf die Phase Perlit 1. Letzteres trifft auch für die rot dargestellte Phase Austenit 2 zu.

Die Wirksamkeit der Dreierbeiträge ist nicht gewaltig. Addiert man die unerwünschten Phasen Austenit 2 und Perlit 2, kommt man im Modell ohne Dreierbeiträge auf einen Anteil von 0.300, mit ihnen auf 0.263. Bei Modellen mit achtkomponentiger Phasenfunktion ist die Differenz noch geringer. Angesichts der Wichtigkeit der Unterdrückung unerwünschter Phasen wird im Folgenden bei der Verwendung der Dreierbeiträge geblieben.

Rechnungen aus [GNS99, Abb. 1] bestätigen die Ergebnisse, die Unterdrückung unerwünschter Phasen ist dort deutlicher, wobei die Gewichtung des Dreierbeitrages nicht klar ist.

9.1.2 Wirkung unterschiedlicher Mobilitäten bei gerader Grenzfläche

Um die Wirkung weiterer Phasen auf eine Grenzfläche zu minimieren, wird in diesem und den folgenden Abschnitten das Modell mit den Dreierprodukten der Phasen (7.85) verwendet.

Es wurde versucht, durch entsprechende Wahl der Einträge der Matrix \mathbb{M} , die ja durch das in (8.4) dargestellte Schema gegeben sind, die Wirkung der Phasen 1 (Perlit Korn 1) und 3 (Austenit Korn 1) aufeinander ebenso die von Phase 2 (Perlit Korn 2) und 4 (Austenit Korn 2) als groß zu modellieren, um die hohe Mobilität der Innerkorn-Phasengrenzen abzubilden. Die Einträge, die den Einfluss von Phasen fremder Körner auf eine Phase bestimmen, wurden dementsprechend klein gewählt:

$$\mathbb{M} = \begin{pmatrix} m_p & m_{pp} & m_{ap} & m_{ap-gb} \\ \vdots & m_p & m_{ap-gb} & m_{ap} \\ & & m_a & m_{aa} \\ \text{symm.} & \dots & & m_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7.1 & -0.1 & -6.5 & -0.5 \\ \vdots & 7.1 & -0.5 & -6.5 \\ & & 9.0 & -2.0 \\ \text{symm.} & \dots & & 9.0 \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

Für das Modell mit acht Phasen wurden diese Koeffizienten so modifiziert, dass die positive Semidefinitheit und $\text{Kern}\mathbb{M} = \mathbf{1}$ gewahrt bleiben. Dies ist in Abschnitt 8.1 erläutert, es ergibt sich die Matrix

$$\mathbb{M} = \begin{pmatrix} 7.1 & -0.033 & -0.033 & -0.033 & -6.5 & -0.166 & -0.166 & -0.166 \\ \vdots & 7.1 & -0.033 & -0.033 & & -6.5 & -0.166 & -0.166 \\ & & 7.1 & -0.033 & & & -6.5 & -0.166 \\ & & & 7.1 & & & & -6.5 \\ & & & & 9.0 & -0.66 & -0.66 & -0.66 \\ & & & & & 9.0 & -0.66 & -0.66 \\ \vdots & & & & & & 9.0 & -0.66 \\ \text{symm.} & \dots & & & & & & 9.0 \end{pmatrix}. \quad (9.3)$$

Nach Bemerkung 8.1 ist in diesem Modell anderes Verhalten der Grenzflächen zu erwarten. Nun ist zu untersuchen, welcher Zusammenhang zwischen der treibenden Kraft des Modells und der Geschwindigkeit der mit unterschiedlichen Mobilitäten modellierten Grenzflächen besteht. Die treibende Kraft ist der Faktor des Polynoms h' aus (7.89) und ist damit durch die Potentialdifferenz bestimmt.

Es wurden für drei verschiedene Werte der treibenden Kraft die Geschwindigkeiten der Grenzfläche berechnet. Welche physikalischen Größen ihm zugrunde liegen, ist hier nicht wich-

	Anzahl der Phasen des Modells: 8			4
df	Phasen 1 u. 5 (Innen)	Phasen 1 u. 6 (Außen)	Phasen 1 u. 3 (Innen)	Phasen 1 u. 4 (Außen)
10	0.4038	0.2294	0.3668	0.2603
20	0.9304			0.5813
30	1.5380	0.7509	1.4509	0.8044

Tabelle 9.1: Geschwindigkeiten gerader Grenzflächen für Modelle mit vier und acht Phasen zweier Typen zu drei verschiedenen Werten für die treibende Kraft. Rechnungen mit Dreierprodukten, das heißt, es ist in Gleichung (9.1) der Faktor $\alpha = 0.3$ gewählt.

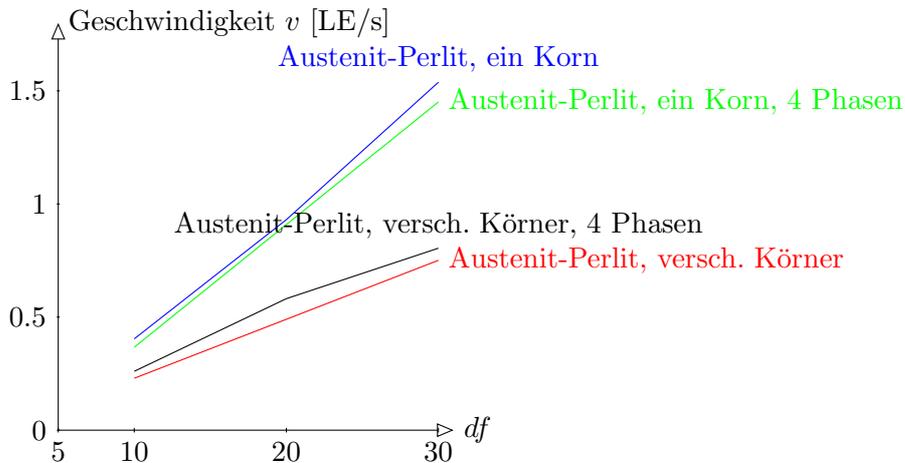


Abbildung 9.2: Graphische Darstellung von Tabelle 9.1

tig:

$$\left(\text{Zum Beispiel } L \frac{T - T_M}{T_M} = \right) df = \begin{cases} 10.0 \\ 20.0 \\ 30.0 \end{cases}$$

Gebiet und Startlösung sind genauso wie im vorangegangenen Abschnitt als $\Omega = [0, 2] \times [0, 1] \subset \mathbb{R}^2$ mit in y -Richtung durch $x = 1$ verlaufende Grenzfläche gewählt.

Die Geschwindigkeiten der Modelle mit vier und acht Phasen sind in Tabelle 9.1 zu finden und in Abb. 9.2 graphisch dargestellt. Die folgenden Schlüsse sind zulässig:

- Die Geschwindigkeiten hängen linear von der treibenden Kraft ab,
- die Geschwindigkeiten sind bei als mit niedriger Mobilität modellierter Grenzfläche etwa halb so groß, die Modellierung ist in dieser Hinsicht im Wesentlichen gelungen,
- und die Geschwindigkeiten hängen nicht wesentlich von der Anzahl der modellierten Phasen ab. Völlige Unabhängigkeit ist nicht zu erwarten.

Dies sind gute Voraussetzungen für den Einsatz für Startlösungen, die Metallkörner darstellen, und es ist gezeigt, dass die gewünschten Anforderungen an das Modell im Wesentlichen erreicht wurden.

9.1.3 Wirkung unterschiedlicher Mobilitäten ohne treibende Kräfte

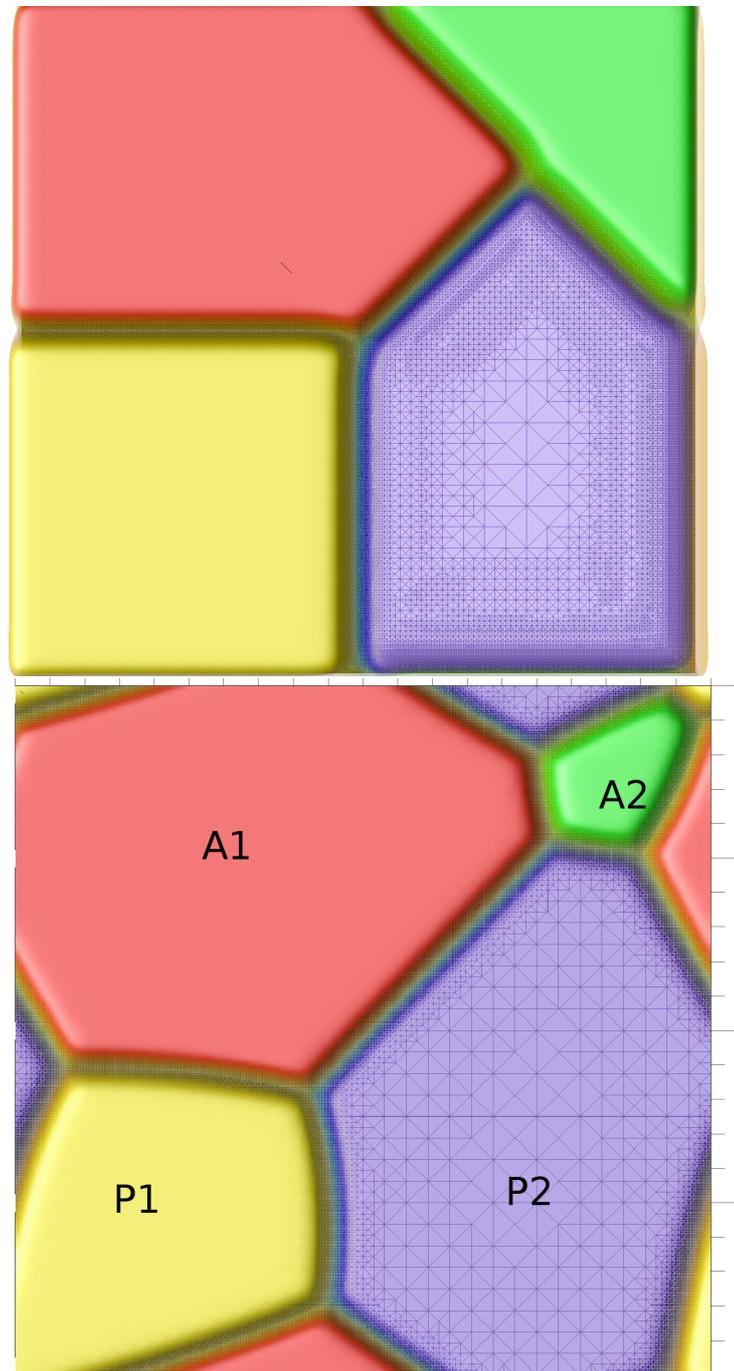


Abbildung 9.3: *Oben:* Startlösung auf dem Testgebiet. *Unten:* Die Entwicklung der Phasengrenzen zeigt Unterschiede zwischen Korngrenzen und Nichtkorngrenzen. Die Grenze P1-P2 ist stärker gekrümmt, da die Grenzfläche dem sich schneller bewegenden Dreierpunkt P1-P2-A1 nicht auf ganzer Länge schnell folgen kann.

Zum Testen des Verhaltens an Punkten, an denen drei Phasen aufeinandertreffen (*triple*

points oder Dreierpunkte), wurden Rechnungen auf dem in Abbildung 9.1.3 dargestellten Gebiet durchgeführt. Dieses ist unter Gültigkeit periodischer Randbedingungen implementiert. In ihm treten alle vier Phasen des minimalen austenitisch-perlitischen Modells nach Tabelle 8.1 mit der durch Gleichung (9.2) gegebenen Mobilitätsmatrix einmal auf. Das gelbe und das blau-violette Gebiet sind zwar thermodynamisch nicht begünstigt, sie sollen hier aber als perlitisch bezeichnet werden, während das grüne und das rote Gebiet austenitisch seien. Das rote und das gelbe Gebiet sind als zu einem Korn gehörig modelliert und die blaue und die grüne Phase ebenso. Im Diktum von Kapitel 8 ist also der gelbe Bereich Perlit 1, der rote Austenit 1, der blau-violette Perlit 2 und der grüne Austenit 2. Am linken unteren Dreierpunkt treffen damit Austenit und Perlit eines Kornes und ein weiteres Perlitkorn aufeinander, am Punkt rechts oben Austenit und Perlit eines Kornes und ein weiteres Austenitkorn. Die Abbildung zeigt, dass zu Anfang kleinere Körner weiter schrumpfen, größere Körner wie erwartet wachsen und Korngrenzen sich langsamer bewegen als Nichtkorngrenzen.

9.2 Simulation eines mesoskopischen Gebiets

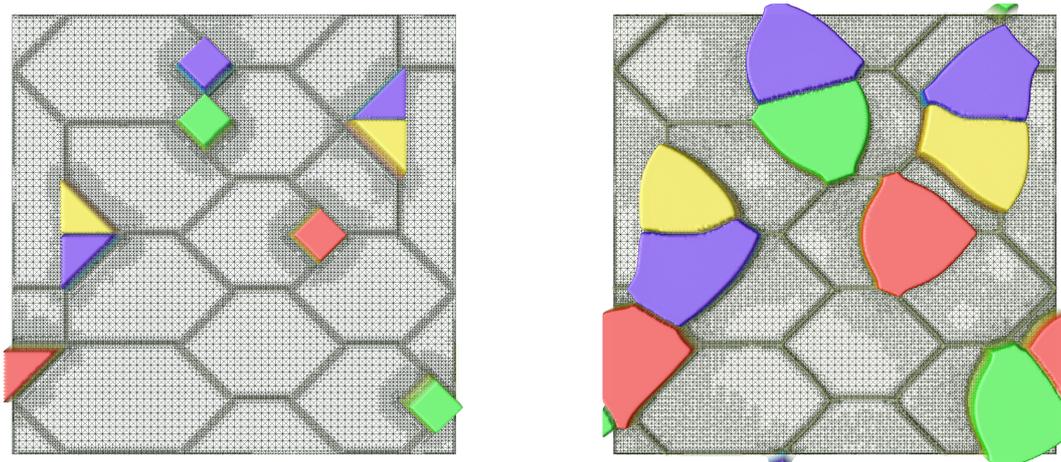


Abbildung 9.4: links Startlösung auf dem Testgebiet, rechts Lösung des Problems ohne Spannungseinfluss nach 200 s. Alle Korngrenzen sind deutlich an der Gitterverfeinerung zu erkennen. Die wachsenden perlitische Körner sind farblich dargestellt.

Die im technischen Zusammenhang interessierende Situation besteht aus einem Teilgebiet aus dem Innern eines sehr viel größeren Bauteils, ein sogenanntes repräsentatives Volumenelement (*RVE*). Das hier betrachtete RVE besteht aus einem zweidimensionalen Quader, der 16 Kristallkörner enthält. Er hat die Kantenlänge von 0.1mm , damit sind die Körner etwas größer als übliche reale Kristallkörner im metallischen Gefüge. In den Ecken einiger dieser Körner befinden sich Keime der thermodynamisch begünstigten neuen Phase, welche den Perlit repräsentiert. Zur Beschreibung der Phasen benötigt man je vier Phasen austenitischen und perlitischen Typs, dazu eignet sich das durch Schema (8.5) gegebene System. Die chemische Wirkung und das Verhalten der Legierungselemente sind nicht in die Modellierung integriert.

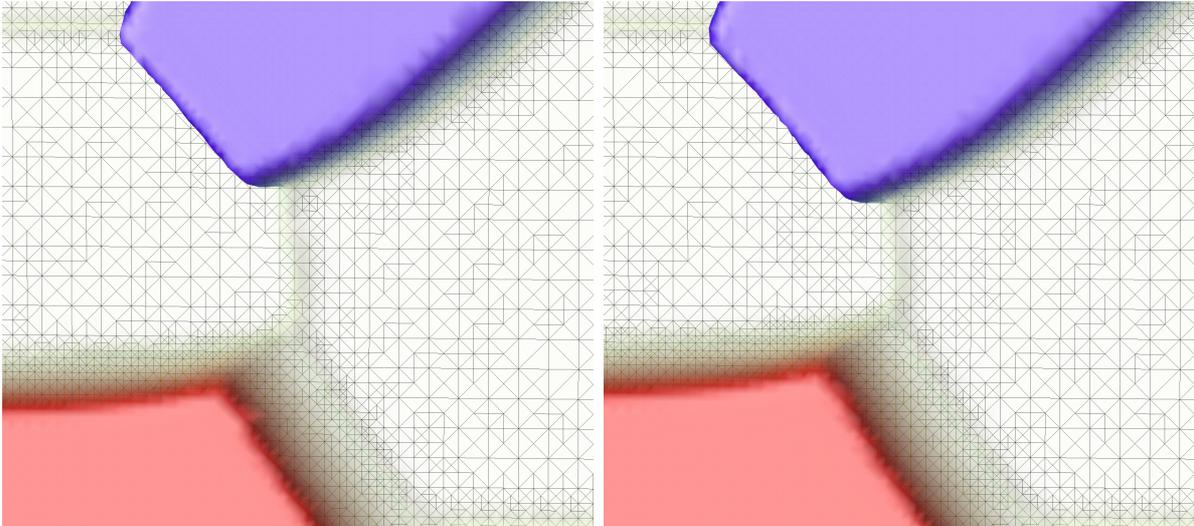


Abbildung 9.5: Detail der Lösung nach 115 Sekunden und nach 126 Sekunden. Zu sehen ist die Annäherung des rot gefärbten und des blau gefärbten Austenitkorns in der unteren linken Ecke des Gebiets, welche sich im rechten Bild von Abbildung 9.4 bereits vollzogen hat. Modell ohne Einfluss der Spannung auf die Phase.

9.2.1 System und Diskretisierung

Es werden die Lösungen der nach Abschnitt 8.0.3 diskretisierten Gleichungen für die Phasenvariablen, die Temperatur und die Verschiebung aus Abschnitt 7.6.2 berechnet. Die Temperatur ist allerdings konstant. Die räumliche Konstanz ist wegen der geringen Größe des Gebietes und des hohen Wärmeleitkoeffizienten eine sinnvolle Vereinfachung, die zeitliche Konstanz ist eine Annahme bezüglich des Prozesses, um eine einfache Situation vorliegen zu haben. Zeitlich nicht konstante Abkühlprozesse sind sicher in Zukunft von Interesse.

Wie erwähnt benötigt man zur Beschreibung der Phasen je vier Phasen austenitischen und perlitischen Typs, damit hat das Phasenfeld acht Komponenten und seine Koeffizienten fügen sich stets in Schema (8.5). Insbesondere ist die Mobilitätsmatrix durch Gleichung (9.3) gegeben.

Die chemische Wirkung und das Verhalten der Legierungselemente sind nur durch Einsatz der für 100Cr6 passenden Materialparameter in die Modellierung integriert.

Baustelle! Gekürzt wg. Einführung von Abschn. 8.0.3 Die Matrix \mathbf{A} des diskreten Systems nach (5.9) besitzt Blockstruktur mit drei Blöcken. Die nichtlinearen Abhängigkeiten gehen in die rechte Seite ein.

Deshalb wird zuerst das Multiphasenfeld neu berechnet, dessen Lösung dann zur Berechnung der Koeffizienten und rechten Seiten der Energieerhaltungsgleichung verwendet, und die Verschiebungen werden dann mit den Lösungen des ersten und zweiten Blocks assembliert. Dies ist in Abschnitt 8.0.3 dargestellt.

Numerische Parameter

Die räumliche Diskretisierung der Rechnungen auf dem mesoskopischen Gebiet wurden mit $P1$ -Lagrange-Elementen gemacht, die zeitliche mit dem ϑ -Schema nach Gleichung (5.2) zu $\vartheta = 1$, also dem Euler-Rückwärts-Verfahren.

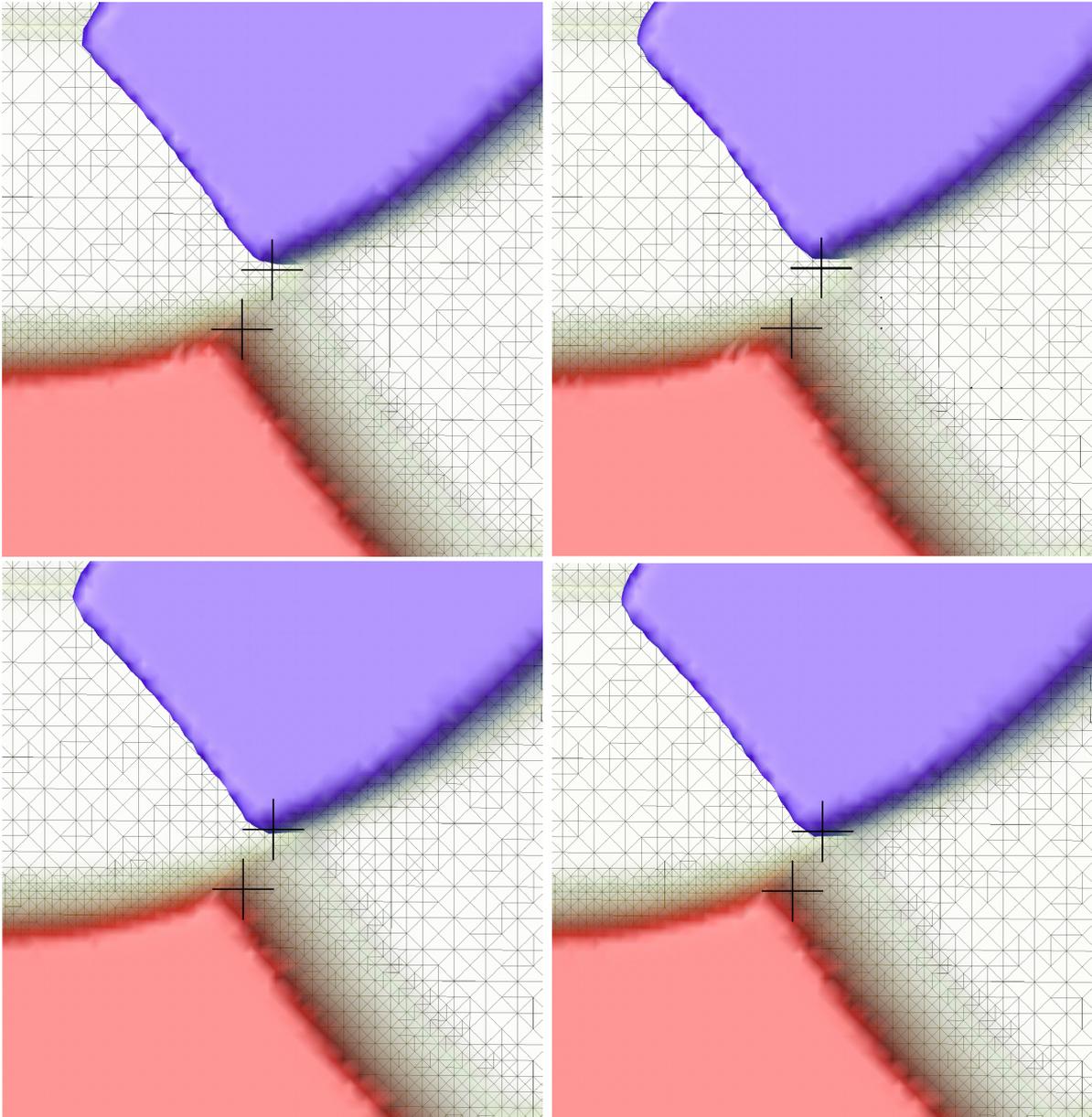


Abbildung 9.6: Detail der Lösung wie in Abbildung 9.5 in Rechnungen mit Spannungseinfluss zur Zeit 115 Sekunden. Im Bild oben links unterliegt die Spannung homogenen Neumann-Randbedingungen, oben rechts wirken externe Spannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = -245N/mm^2$ auf dem oberen und unteren Rand. Darunter: Dieses Detail in Rechnungen mit Spannungseinfluss, links externe Zugspannung zu $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 245N/mm^2$ auf dem oberen und unteren Rand, rechts Zugspannung zu $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350N/mm^2$.

Die Gesamtteranz des neuen Algorithmus nach Abschnitt 5.4.3 ist 0.4 pro Quadratmeter Fläche, der räumliche Anteil¹ davon, also Fehlerindikator η nach Gleichung (5.33), von 0.7.

¹Die Anteile summieren sich nicht immer genau zu 1, der Bgriff ist daher irreführend. Die Werte sind durch Anpassung im Laufe von Versuchsrechnungen entstanden und eine Umrechnung auf echte Anteile würde

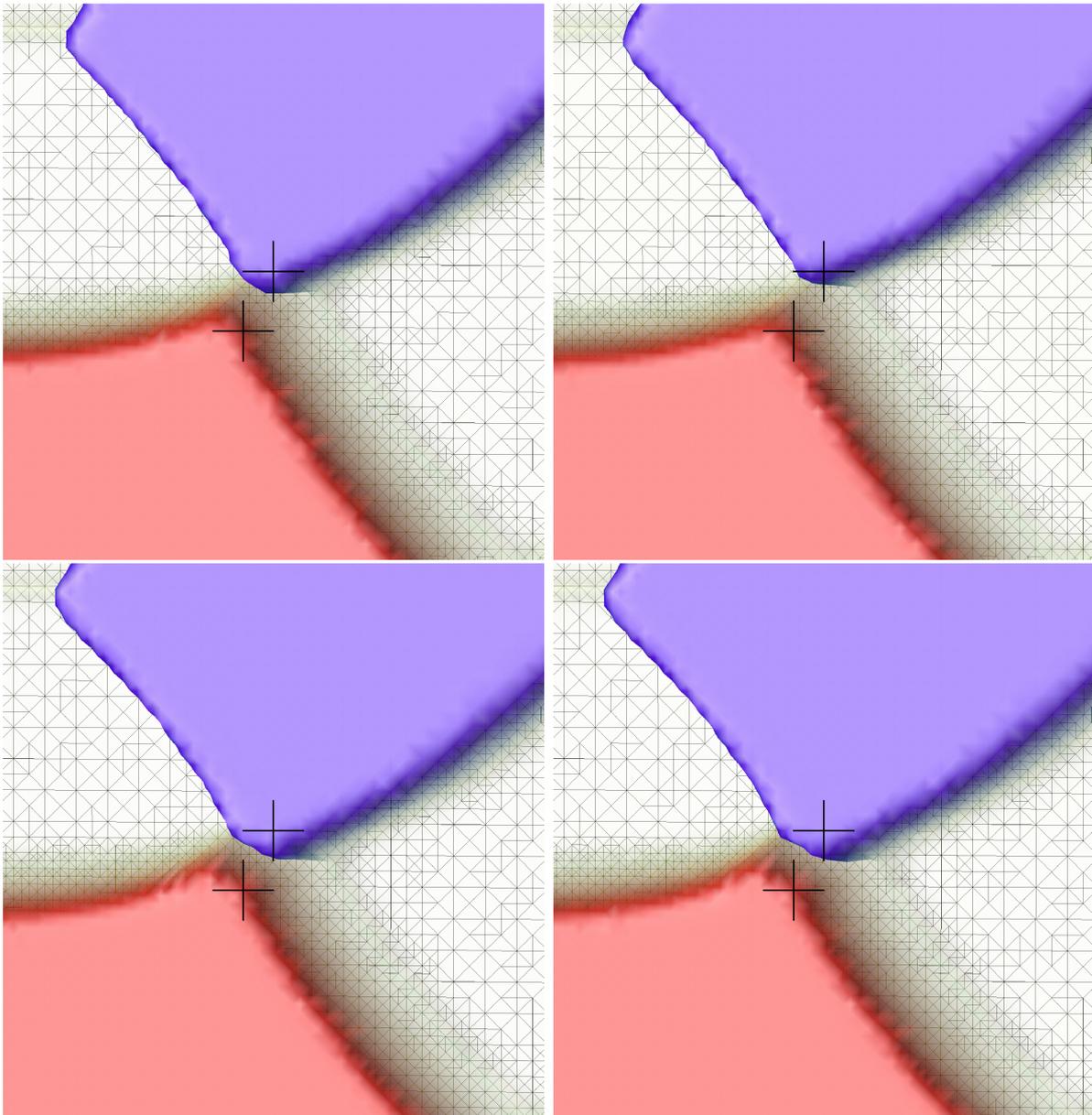


Abbildung 9.7: Detail der Lösung nach 126 Sekunden, Anordnung wie in der vorherigen Abbildung: Im Bild oben links unterliegt die Spannung homogenen Neumann-Randbedingungen, oben rechts ist das Gebiet Zugspannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = -245 \text{N/mm}^2$ ausgesetzt, unten links Zugspannung zu $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 245 \text{N/mm}^2$ auf dem oberen und unteren Rand, rechts Zugspannung zu $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350 \text{N/mm}^2$.

Dieser wird wie in Abschnitt 5.4.2 dargestellt komponentenweise bewertet, von diesen 0.28 entfallen ein Anteil von 0.2 auf die Phasenvariablen und 0.4 auf die Verschiebungen. Als Verfeinerungsstrategie wurde die Equilibriumsstrategie zum Verfeinerungskriterium $ES_theta = 0.9$ gewählt, während zur Vergrößerung ein Anteil von $ES_theta_c = 0.08$ an der Elementtoleranz

unübersichtliche Zahlen erzeugen.

unterschriften werden muss².

Der Anteil der Zeittoleranz ist 0.03, hier wird nach Abschnitt 5.4.2 keine komponentenweise Bewertung, sondern eine Bewertung der Norm über alle Lösungskomponenten vorgenommen. Die Zeitschrittweite wird gemäß Abschnitt 5.4.5 bestimmt, der Faktor ρ aus Gleichung (5.37) ist mit 0.4 bewusst klein gewählt.

Das Zeitintervall der Rechnungen beträgt 200s.

9.2.2 Randbedingungen

Es ist üblich, für ein solches Volumenelement periodische Randbedingungen nach 5.3.1 anzunehmen: Das Volumenelement soll von gleichen Volumenelementen umgeben sein. Das ist sinnvoll, da die Volumenelemente gleiche Eigenschaften haben sollen. Die meisten Resultate der mathematischen Homogenisierung setzen ebenfalls periodische Randbedingungen voraus. Für das Phasenfeld und die Temperatur wurden deshalb periodische Randbedingungen verwendet, und Konzentrationsfelder sollten gegebenenfalls auch solchen unterliegen. Periodische Randbedingungen sind durch Identifikation je zweier gegenüberliegender Randpunkte zu realisieren (siehe Abschnitt 5.3.1).

Flüsse durch das repräsentative Volumenelement (RVE)

Makroskopische Flüsse durch das RVE hindurch lassen sich durch Gleichung (5.24)

$$\int_{\partial\Omega_{\text{links}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} da = \int_{\partial\Omega_{\text{rechts}}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} da = \mathbf{J}_{\text{extern}} \cdot \mathbf{n} \mu^{d-1}(\partial\Omega_{\text{links}})$$

analog für oben und unten, beschreiben. Das Feld des Flusses auf der Makroskala wird also auf der Mikroskala als divergenzfrei angesehen. Der Fluss behält insgesamt seine Richtung. Sind die Flüsse auf den korrespondierenden Rändern gleich, bedeutet das bei periodischen Materialparametern die Gleichheit der Gradienten. Diese ist aber in der vorhandenen Software nicht mit vertretbarem Aufwand zu implementieren. Wir sind gezwungen, Randbedingungen zu verwenden, die ähnlich sind.

Randbedingungen für das elastische Problem

Die Situation am Rand des RVE ist gleichermaßen durch das Material des umgebenden Bauteils und das des RVE selbst bestimmt. Es erscheint sinnvoller, Randbedingungen an die Spannungen vorzugeben, die in einem Bauteil unter Phasenumwandlungen auftreten können, als die Verschiebungen am Rand durch Periodizität einzuschränken oder eine feste Verschiebung vorzugeben:

Gelten periodische Randbedingungen für die Verschiebungen, ist jeder Punkt aus dem Rand unten beziehungsweise links genauso verschoben wie der dazugehörige Punkt auf dem oberen bzw. rechten Rand. Tatsächlich sind die Randbedingungen durch die Identifikation korrespondierender Randpunkte realisiert (siehe Abschnitt 5.3.1). Die Situation in $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ ist also identisch mit einem Rohr für periodischen Rand in einer Richtung, mit einem zum Ring geschlossenen Rohr für periodischen Rand links/rechts und oben/unten, welches im Innern mit ideal steifem Material gefüllt ist. Die Verschiebungen an den Rändern addieren sich zu Null.

²Das Kriterium für den Indikator der Verschiebung ist dasselbe, es wäre auch eine abweichende Wahl möglich.

Nichtelastische Dehnungen des Materials induzieren deshalb Spannungen, die in ihrer Höhe mit denen vergleichbar sind, die bei steifer Einspannung auftreten würden. Dies ist eine sehr spezielle physikalische Situation, die im Bauteil eher selten anzutreffen sein dürfte.

Die Situation eines RVE, umgeben von RVEs in gleichem Temperatur- und Umwandlungszustand, frei von äusseren Spannungen, ist richtig durch die Randbedingungen $\mathbb{T} |_{\partial\Omega_{\text{links}}} = \mathbb{T} |_{\partial\Omega_{\text{rechts}}}$, dasselbe für oben und unten, beschrieben. Wirken makroskopische Spannungen im Bauteil, z.B durch externe Spannungen oder makroskopische Dichteunterschiede (Dichteunterschiede der gemittelten Dichten), so kommt oben dargestellte Bedingung

$$\int_{\partial\Omega_{\text{links}}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \, da = \boldsymbol{\sigma}_{\text{extern}} \cdot \mathbf{n} \mu(\partial\Omega_{\text{links}}), \quad (9.4)$$

wieder genauso für den rechten, oberen, unteren und ggf. vorderen und hinteren Rand, an das RVE hinzu. Wie gesagt ist dies aufgrund beschränkter Ressourcen nicht mehr zu realisieren, weshalb ähnliche Bedingungen, die bereits im Programm realisiert sind, verwendet wurden. Diese Bedingung ist die inhomogene Neumann-Bedingung, ergänzt durch die homogene für Gebietsränder in Richtungen ohne makroskopische Zugspannungen.

Der Nachteil dieses Vorgehens ist, dass diese Randbedingungen nicht auf die Vorgänge im RVE reagieren, beispielsweise kann sich das Material nicht durch inelastische Dehnung von einer an seinem Rand angreifenden Zugspannung entlasten.

Welche Spannungssituationen treten im Inneren eines Bauteils auf? Es kann eigentlich jede erdenkliche Spannung durch die inelastischen Verformungen induziert werden. Einige Beispiele seien: Zieht sich das Bauteil am Rand durch Abkühlung zusammen, herrscht im Innern hydrostatischer Druck, am Rand treten Zugspannungen auf. Erfolgt dann die Umwandlung in den weniger dichten Perlit vom Rande her, treten dort negative Zugspannungen auf, während im Innern negativer hydrostatischer Druck wirkt. Es sollten also mindestens folgende Situationen untersucht werden:

1. Umwandlung *ohne* Einfluss der Spannung auf die Phasenumwandlung
2. Umwandlung ohne äußere Spannung (homogener Neumann-Rand). Dies ist die Situation eines Quaders ohne umgebendes Material.
3. Umwandlung unter Zugspannung mit $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} > 0$ an zwei gegenüberliegenden Gebietsgrenzen
4. Umwandlung unter Zugspannung mit $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} < 0$ an zwei gegenüberliegenden Gebietsgrenzen

Nach dem in den Abschnitten 7.3.4 und 7.4.4 Gesagten ist die Minimierung der freien Energie sinnvoll für diese Randbedingungen.

9.2.3 Physikalische Parameter

Als mechanische Stoffgrößen wurden wegen der guten Verfügbarkeit und der technischen Relevanz die des Materials 100Cr6 gewählt. Der Sonderforschungsbereich 570 hat die elastischen Kennwerte der Phasen Austenit, Perlit und Martensit zu einer großen Zahl von Temperaturen in diesem Material ermittelt und in vergleichbarer Form in [ADF⁺08a] und [ADF⁺08b] veröffentlicht. Dort werden die Stoffwerte durch Funktionen der Temperatur mit

simpler Struktur angegeben, für die Simulationen in diesem Kapitel wurde die lineare Interpolation von Messwerten dieser Autoren verwendet. Da die Temperatur bei konstanten 670°C liegt, genügt es an dieser Stelle, die Materialparameter zu dieser Temperatur zu nennen. Liegen mehrere Phasen vor, werden Mischungsregeln verwendet.

Mechanische Kennwerte von Perlit bei 670°C

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Elastizitätsmodul	E_p	1.579630e+11	N/m^2
Querdehnungszahl	ν_p	3.098000e-01	-
⇒ 1. Lamé-Konstante	λ_p	9.821805e+10	N/m^2
2. (Schubmodul)	μ_p	6.030043e+10	N/m^2
Dichte	ρ_p	7.588861e+03	kg/m^3

Mechanische Kennwerte von Austenit bei 670°C

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Elastizitätsmodul	E_a	1.441308e+11	N/m^2
Querdehnungszahl	ν_a	3.162000e-01	-
⇒ 1. Lamé-Konstante	λ_a	9.419357e+10	N/m^2
2. (Schubmodul)	μ_a	5.475262e+10	N/m^2
Dichte	ρ_a	7.652933e+03	kg/m^3

Parameter der Phasenumwandlung

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Relaxationsparameter	ε	0.5e-3	-
Grenzflächenenergie ³	σ	0.00006	J/kg
Latente Wärme	L	20e+3	J/kg

Wo keine Materialparameter verfügbar waren, wurden die ähnlicher Materialien verwendet. Die latente Wärme der perlitisch-austenitischen Umwandlung ist eine solche Schätzung.

9.2.4 Erwartetes Verhalten und numerische Resultate

Die Abbildung 9.4, rechtes Bild, zeigt das Verhalten des Systems ohne den elastischen Anteil an der treibenden Kraft. Durch Vergleich mit diesem Ergebnis ist der Einfluss der Spannungen zu bewerten. Die Unterschiede zu den Rechnungen mit elastischer innerer Energie sind allerdings so klein, dass die Betrachtung von Details in der Vergrößerung nötig ist. Dieses Verhalten unterscheidet sich von experimentellen Beobachtungen, die in der Regel eine deutliche Beschleunigung der Umwandlung durch externe Spannungen zeigen.

Nun sollen die numerischen Resultate im Hinblick auf die Modellierung untersucht werden. In sämtlichen Simulationen zeigt sich, dass die durch die Phasenumwandlungen induzierten Spannungen lokal deutlich über der Zugfestigkeit des Materials liegen, weshalb in diesen Zonen plastisches Materialverhalten vorliegen sollte. Dies hat wieder Auswirkungen auf die Spannungen – in dieser Hinsicht bildet das vorliegende Modell die Realität nicht ab. Gedankenexperimente mit einfachen Situationen und dazugehörige Überschlagsrechnungen zeigen ein Überschreiten der Festigkeit und lassen es damit plausibel erscheinen, dass dies auch bei komplizierten Korngeometrien auftritt:

Man nehme an, eine Konstellation von Austenit sei bei 850 Grad Celsius spannungsfrei, weshalb man die Dichte von Austenit bei dieser Temperatur $\rho_0 = 7555g/l$ als Ausgangsdichte

ansieht. Sinkt die Temperatur auf 600 Grad Celsius, so beträgt die thermische Dehnung⁴ mit $\rho_A(600^\circ\text{C}) = 7691\text{g/l}$ mit $\varepsilon_{ii,th} = \frac{1}{3} \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \sim -0.006$. Für Perlit, der sich bilden soll, ist mit $\rho_A(600^\circ\text{C}) = 7616\text{g/l}$ mit $\varepsilon_{ii,phth} = \frac{1}{3} \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \sim -0.0027$, die beiden Phasen sind also gegeneinander um ca. -0.0033 gedehnt. Nimmt man an, dass diese Dehnung nur in der Länge stattfindet und nur eine der beiden Phasen gedehnt wird und die andere nicht⁵, dann erhält man mit ⁶ $\lambda \sim 1e11\text{N/m}^2$ eine Zugspannung in diese Richtung von ca. $3.3e8\text{N/m}^2 = 3.3e2\text{N/mm}^2$. Dies liegt deutlich über der Streckgrenze für Austenit bei diesen Temperaturen, sie beträgt⁷ bei 600°C $54e + 6\text{N/m}^2$ und bei 800°C $26e + 6\text{N/m}^2$.

Nimmt man an, dass plastisches Materialverhalten zusätzliche Effekte auf die Umwandlung hat, dann muss man davon ausgehen, dass das vorliegende Modell einen wesentlichen Effekt nicht in Betracht zieht.

Immerhin machen es die Simulationsergebnisse zu diesem Modell in höchstem Maß plausibel, dass makroskopische Plastizität unter Phasenumwandlung schon weit unterhalb der Streckgrenze einer der beteiligten Phasen auftritt.

Relation (7.73) besagt, dass unabhängig von der Richtung der externen Spannungen die Umwandlung in das festere Material die elastische Energie verkleinert und läßt damit schließen, dass die externen Spannungen die Umwandlungen tendenziell beschleunigen.

Die Abbildungen 9.5 zeigen die Entwicklung in einem Teilgebiet aus der linken unteren Ecke des in Abbildung 9.4 dargestellten Gebiets im Zeitintervall von 115s bis 126s unter dem Modell nach 7.6, Gleichung (7.102), allerdings ohne Berücksichtigung der elastischen inneren Energie. In den Abbildungen 9.6 bis 9.7 sind Simulationen mit dem Modell, welches die Spannung umfasst, dargestellt. Durch Vergleich mit Abbildung 9.5 kann man schließen, dass der Einfluss von treibenden Kräften aus elastischer Energie die Umwandlung grundsätzlich deutlich beschleunigt. Nach Abschnitt 7.4.4 sprach die Betrachtung der Beiträge zur treibenden Kraft nach Gleichung (7.63) gegen die Beschleunigung der Umwandlung – Teile des in den elastischen Dehnungen linearen Terms scheinen die Wirkung der stets positiven Beiträge zu kompensieren – die Betrachtung der elastischen Energie nach Gleichung (7.73) hingegen sprach dafür, zumindest unter konstanten Spannungen.

In dieser Situation beschleunigen externe Zugspannungen das Wachstum der perlitischen Phase in Richtung der Zugspannungen, beziehungsweise bremsen, wenn die Zugspannungen negativ sind. Um das deutlich zu machen, wurde in Abbildung 9.8 die am schnellsten umwandelnde Situation (die zu Zugspannungen von 345N/mm^2) und die am langsamsten umwandelnde Situation als zeitliche Serie gegenübergestellt.

Diese Beobachtung ist nicht einfach mit den in Abschnitt 7.4.4 angestellten Überlegungen zu erklären. Sie kann auch nicht in allen Situationen in dieser Deutlichkeit gemacht werden: In der Abbildung 9.12 ist die Entwicklung der Phasen in einem Ausschnitt aus der Mitte des in 9.4 dargestellten Gebiets gezeigt. Man erkennt ein austenitisches Korn, welches von links her in Perlit umwandelt, sowie Umwandlungen in den Nachbarkörnern am rechten und unteren Bildrand. Es ist deutlich zu beobachten, dass das Wachstum der im rechten Bildrand sichtbaren Nachbarkörner nicht nur langsamer voranschreitet als die Umwandlung des großen Kornes in der Mitte, was wegen der unterschiedlichen Mobilitäten der Grenzflächen auch so

⁴Die Materialdaten sind die im Sonderforschungsbereich 570 für Simulationen verwendeten, ähnlich den in [ADF⁺08a] und [ADF⁺08b] veröffentlichten.

⁵Man überlegt sich unschwer einen entsprechenden Versuchsaufbau.

⁶Die elastischen Konstanten von Austenit und Perlit unterscheiden sich tatsächlich um etwa 10 %.

⁷Quelle für alle Materialdaten ist der SFB 570

sein soll, sondern auch, dass diese unter externem Zug nicht wesentlich schneller wachsen als ohne diesen. Auch die Umwandlung des Kornes selber von links her ist kaum durch die externen Spannungen beschleunigt.

Betrachtet man die Gefügeentwicklung unter dem Aspekt, dass die elastische Energie zumindest global minimiert werden muss und deswegen eine Tendenz zur Abnahme von Spannungen zu beobachten sein muss, stellt man fest, dass die Entwicklung des mittleren Kornes gut zu begründen ist, und dass auch die Szene unten links aus dem Rechengebiet mit dem Bestreben begründbar ist, dort die elastische Energie zu minimieren. Die Betrachtung der Spannungen in der Gebietsmitte zu je zwei Spannungssituationen zeigt: Die Spannungskomponente σ_{11} steigt während der Umwandlung unter externem Zug im mittleren Korn deutlich an, wie in der rechten Spalte von Abbildung 9.15 zu sehen ist, während die anderen Komponenten der Spannung sich kaum verändern (Abbildungen 9.14 und 9.13). Unter externem Zug wird also offenbar durch die Umwandlung die elastische Energie im mittleren Korn lokal erhöht, deshalb wird die Umwandlung durch den Zug gebremst.

In den Darstellungen der Spannungen zum Detail unten links 9.9 ist eine Verringerung dieser Spannungskomponente im Verlaufe der Umwandlungen zu sehen, in 9.10 eine Verringerung vor allem in der Rechnung zu $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350 \text{ N/mm}^2$. Damit geht eine Beschleunigung der Umwandlung in letzterer gegenüber ersterer Situation einher. Dies ist das, was man erwarten würde, denn die in Abbildung 9.11 dargestellten Zugspannungen ändern sich im Mittel nicht viel, wenn sie sich auch lokal deutlich ändern.

In den Abbildungen 9.16 und 9.17 sind Rechnungen zu den Modellen mit elastischer Energie und ohne elastischer Energie gegenübergestellt. Dort sind die gegenüberliegenden Grafiken nicht zu gleicher Zeit, sondern zu ähnlichem Fortschritt der Umwandlung dargestellt. Hier ist sehr deutlich zu sehen, dass sich die Spannungen verringern, wenn die elastische Energie einen Beitrag zur treibenden Kraft liefern soll. Dies ist sichtbarer Effekt der Minimierung der elastischen Energie. Die Verringerung der Scherspannungen σ_{01} , Abbildung 9.17, ist nicht so deutlich wie die der Zugspannungen.

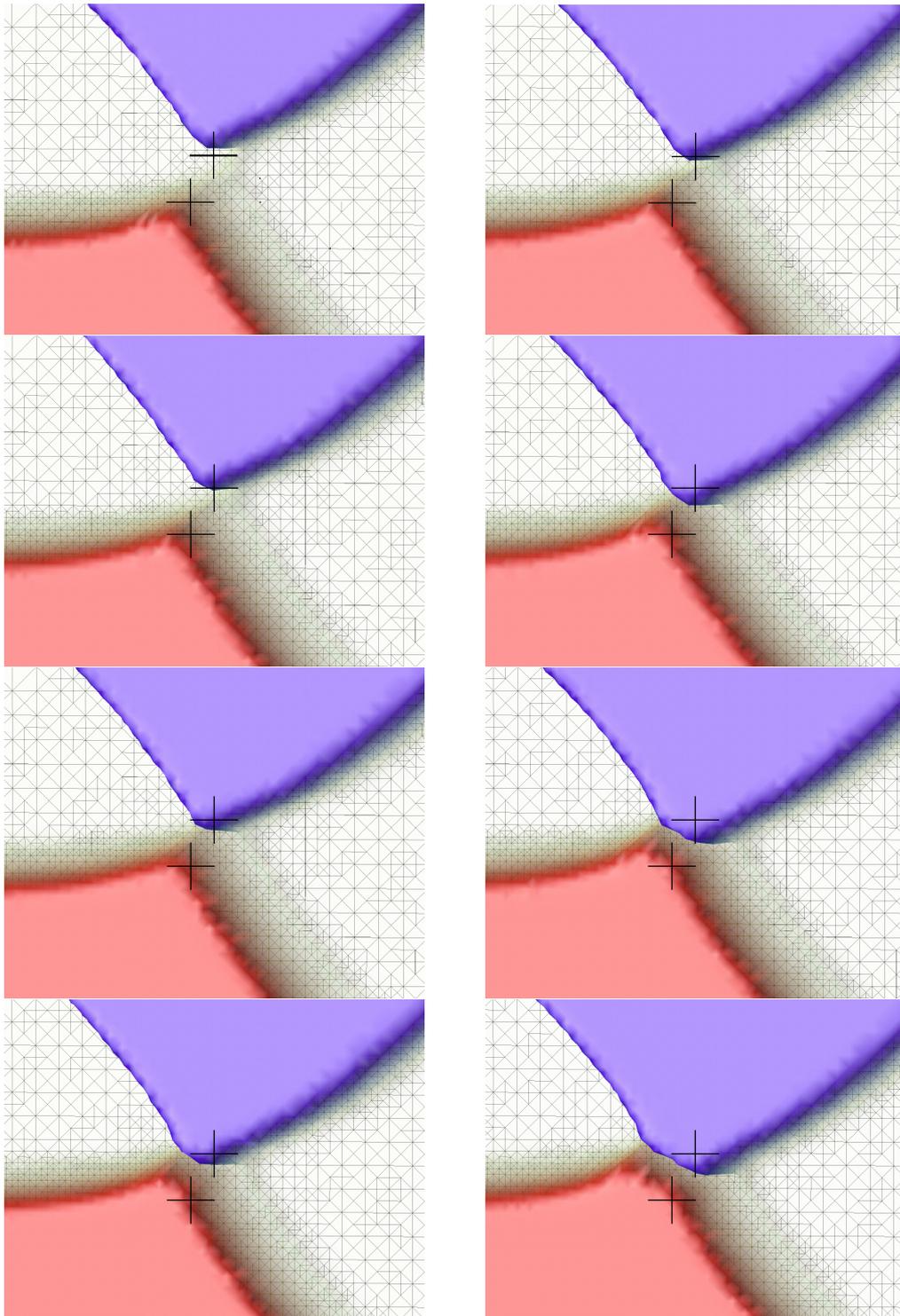


Abbildung 9.8: Das Detail unten links, zwei Umwandlungsverläufe gegenübergestellt: Die linke Spalte zeigt die Simulation mit der langsamsten Umwandlung, zu einer Spannungsrandbedingung von -245N/mm^2 am oberen und unteren Rand, die rechte Spalte die schnellste Umwandlung, wo dort 350N/mm^2 wirken. Zeit von 115s bis 126s.

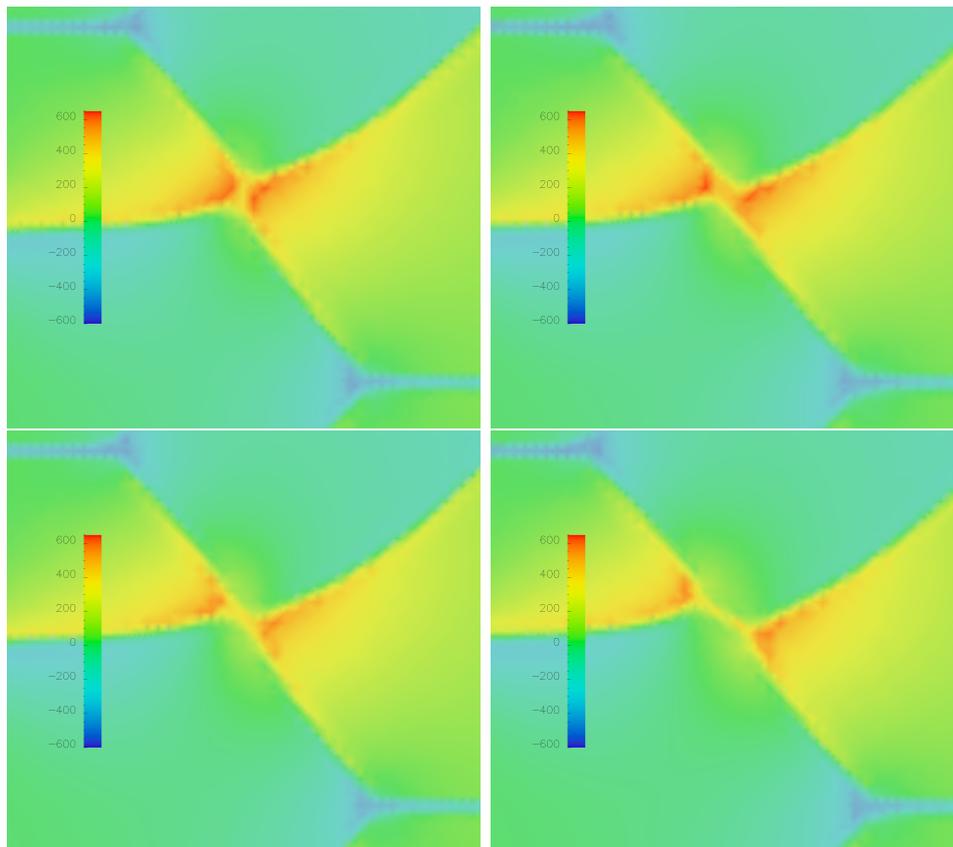


Abbildung 9.9: Diese und die folgenden zwei Abbildungen zeigen die Komponenten des Spannungstensors an der in den Abbildungen 9.5 bis 9.8 gezeigten Stelle, und zwar immer in der linken Spalte mit am oberen und unteren Rand ansetzenden externen Zugspannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = -245 \text{ N/mm}^2$, in der rechten Spalte von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350 \text{ N/mm}^2$. Bilder in der Zeile oben zu $t = 115 \text{ s}$, unten $t = 126 \text{ s}$. Im Bild Spannungskomponente σ_{00} . Unterschiede zwischen den beiden Situationen ergeben sich hauptsächlich aus den verschieden weit gewachsenen Körnern, da die von extern angreifenden Kräften verursachten Spannungen in y -Richtung liegen. Es ist erkennbar, dass die Höhe der Spannungskomponente im Laufe der Entwicklung etwas abgenommen hat.

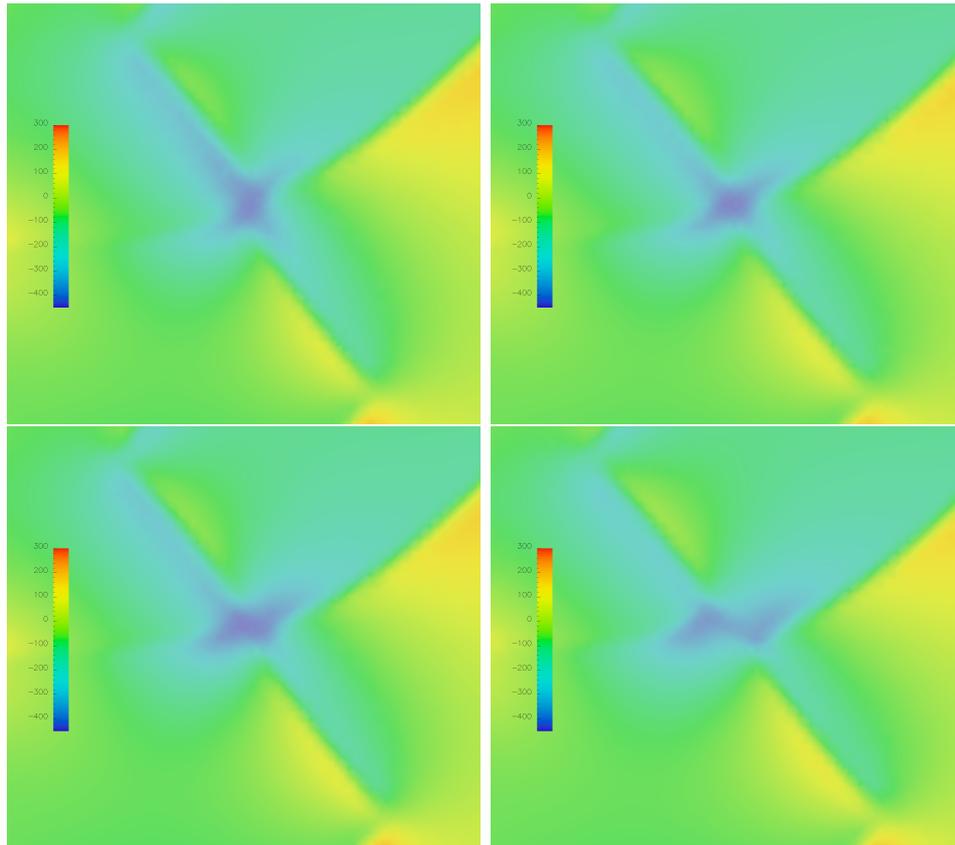


Abbildung 9.10: Wie in Abbildung 9.9 in der linken Spalte am oberen und unteren Rand ansetzende externe Zugspannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = -245 \text{ N/mm}^2$, rechts von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350 \text{ N/mm}^2$, oben $t = 115 \text{ s}$, unten $t = 126 \text{ s}$. Spannungskomponente σ_{01} . Im unter Zugspannung stattfindenden Prozess, rechte Spalte, ist eine Abnahme der Scherspannungen mit der Zeit zu erkennen. Im Prozess unter negativen Zugspannungen ergibt sich kein klares Bild.

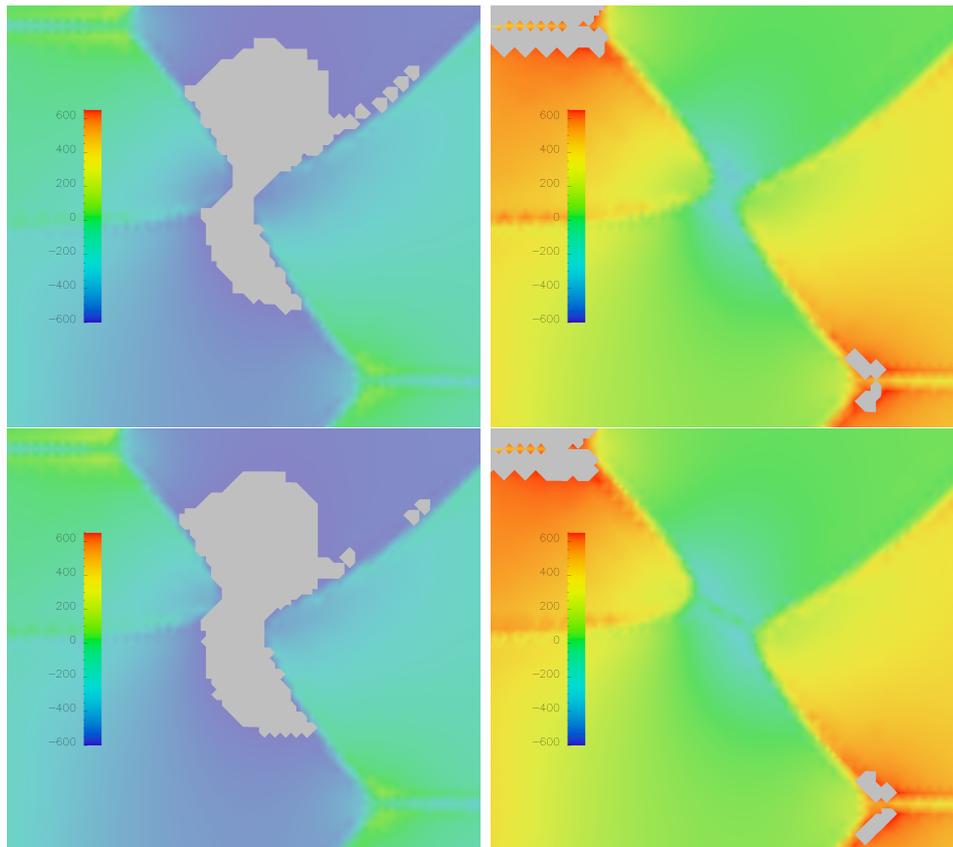


Abbildung 9.11: Wie in den Abbildungen 9.9 und 9.10 in der linken Spalte am oberen und unteren Rand ansetzende externe Zugspannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = -245 \text{ N/mm}^2$, rechts von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350 \text{ N/mm}^2$, oben $t = 115 \text{ s}$, unten $t = 126 \text{ s}$. Die Spannungskomponente σ_{11} unterscheidet sich für beide Rechnungen wegen der unterschiedlichen externen Spannungen deutlich. Das Gesamtbild verändert sich deutlich, im Schnitt bleibt die Spannung jedoch halbwegs unverändert.

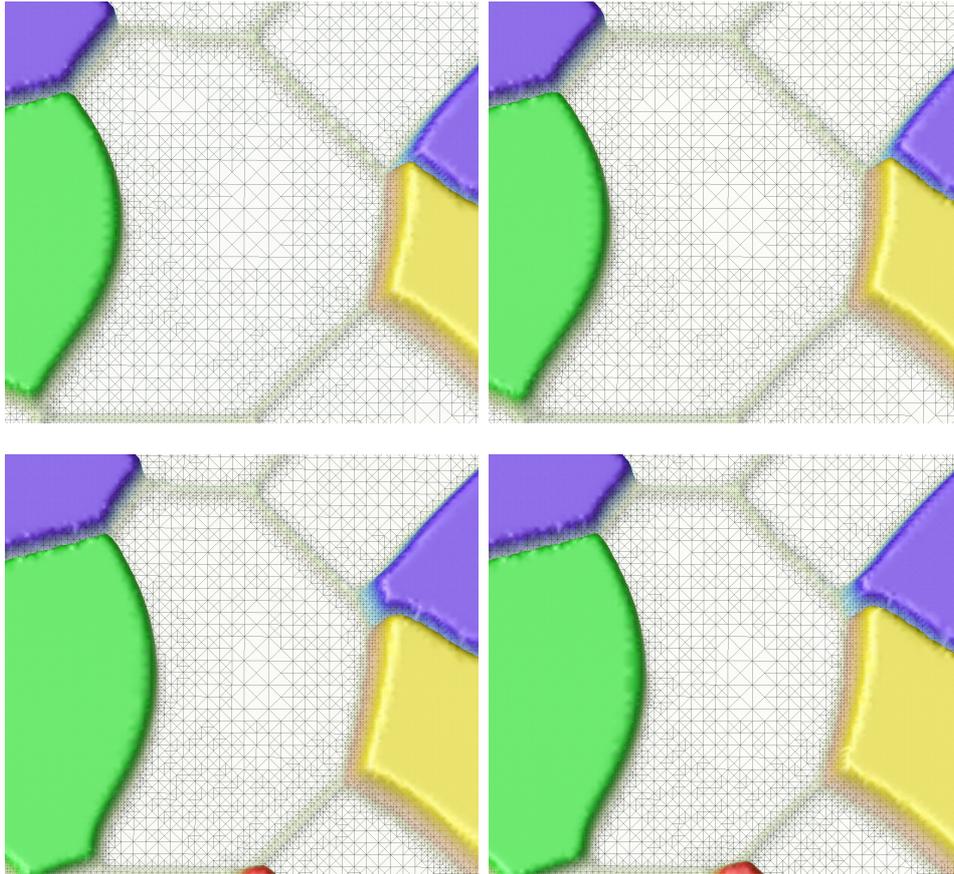


Abbildung 9.12: Detail aus dem Gebiet 9.4, welches das in der Gebietsmitte liegende Korn zeigt. In der linken Spalte Gebietsrand frei von äußeren Spannungen, in der rechten Spalte am oberen und unteren Rand ansetzende externe Zugspannungen von $\mathbb{T} \cdot \mathbf{n} = 350N/mm^2$, oben $t = 131s$, unten $t = 177s$. An den Körnern rechts im Bild ist zu sehen, dass externe Zugspannungen das Wachstum nicht in alle Richtungen beschleunigen. Man vergleiche mit den Darstellungen der Spannungen in diesem Gebiet, 9.13 bis 9.15.

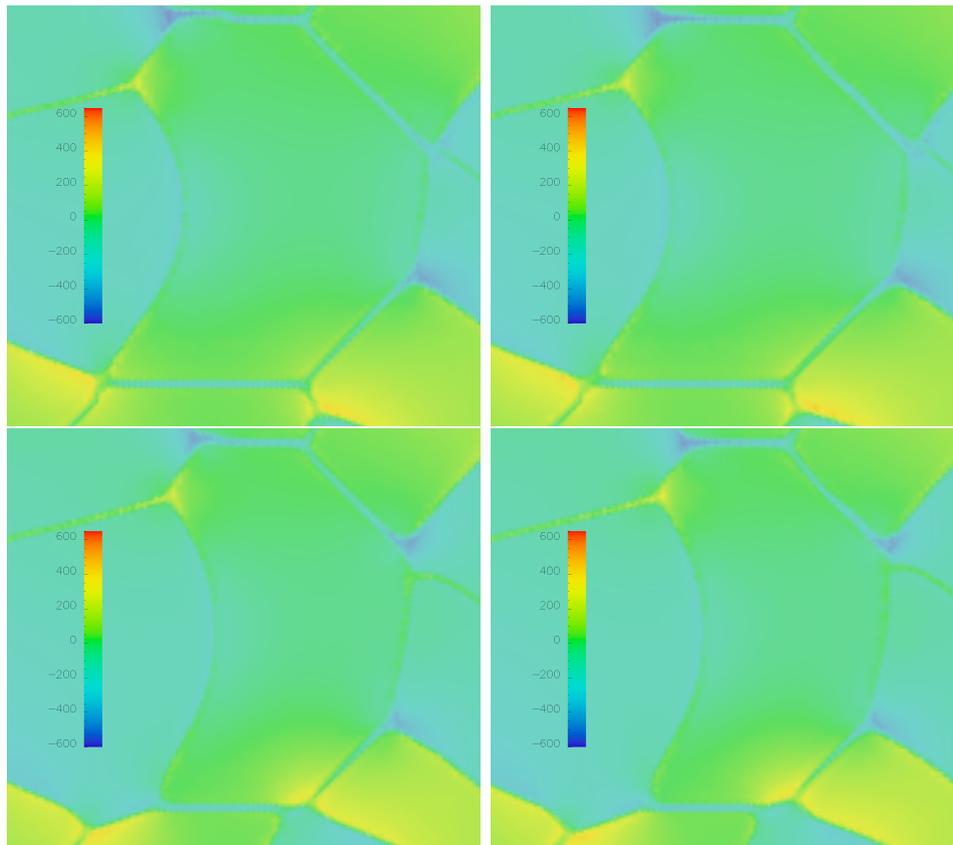


Abbildung 9.13: Spannungskomponente σ_{00} zur in Abbildung 9.12 dargestellten Phase. Wie zuvor links Gebietsrand frei von äußeren Spannungen, rechts doppelter Zug, oben $t = 131s$, unten $t = 177s$. Wieder unterscheiden sich die Spannungen kaum, da die externe Spannung in y -Richtung wirkt. Die Zonen großer Werte verlagern sich, aber in der Höhe und im Schnitt findet kaum Veränderung statt.

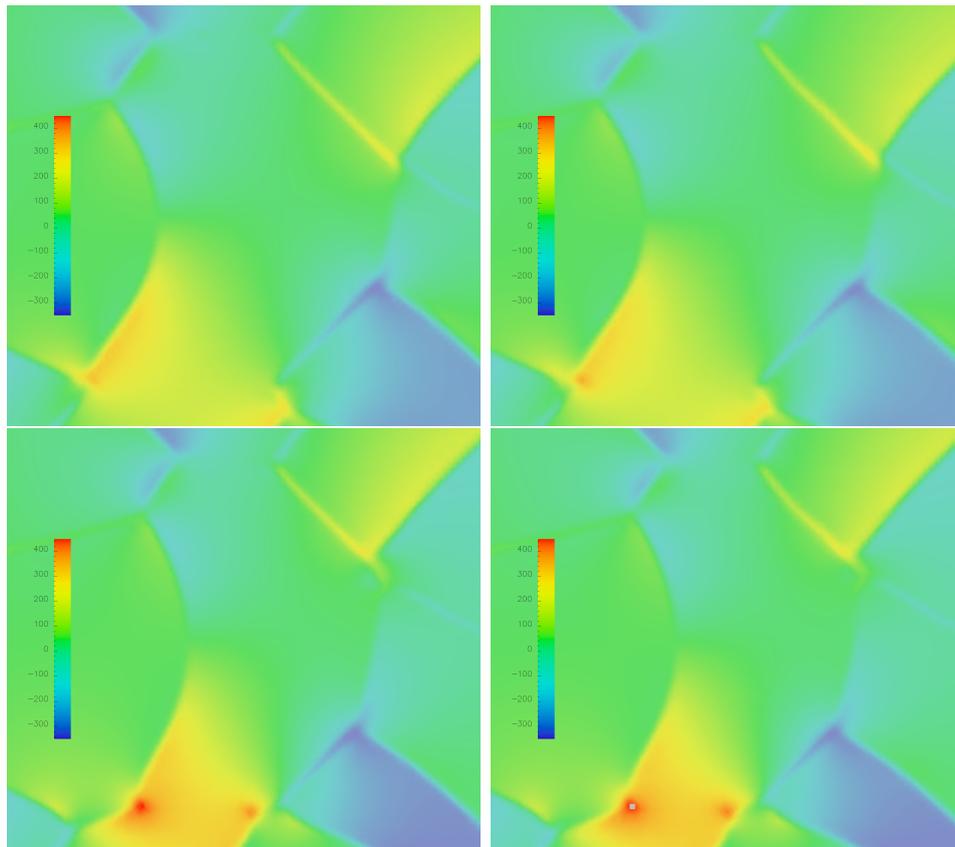


Abbildung 9.14: Spannungskomponente σ_{01} zur Abbildung 9.12. Links Gebietsrand frei von äußeren Spannungen, rechts doppelter Zug, oben $t = 131s$, unten $t = 177s$. Die Scherspannungen erhöhen sich deutlich im Laufe des Prozesses.

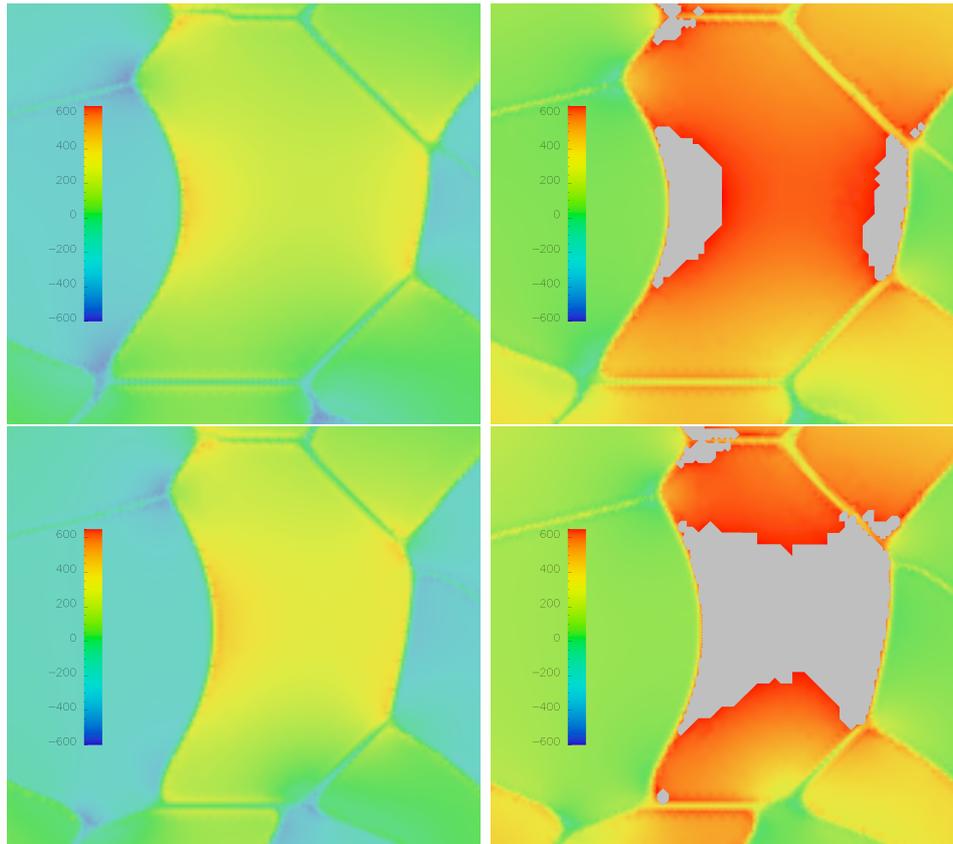


Abbildung 9.15: Spannungskomponente σ_{11} zur Abbildung 9.12. Links Gebietsrand frei von äußeren Spannungen, rechts doppelter Zug, oben $t = 131s$, unten $t = 177s$. Diese Zugspannungen sind aufgrund der externen Spannungen deutlich unterschiedlich. Sie erhöhen sich deutlich im Laufe des Prozesses und dürften damit für die verlangsamte Phasenumwandlung verantwortlich sein.

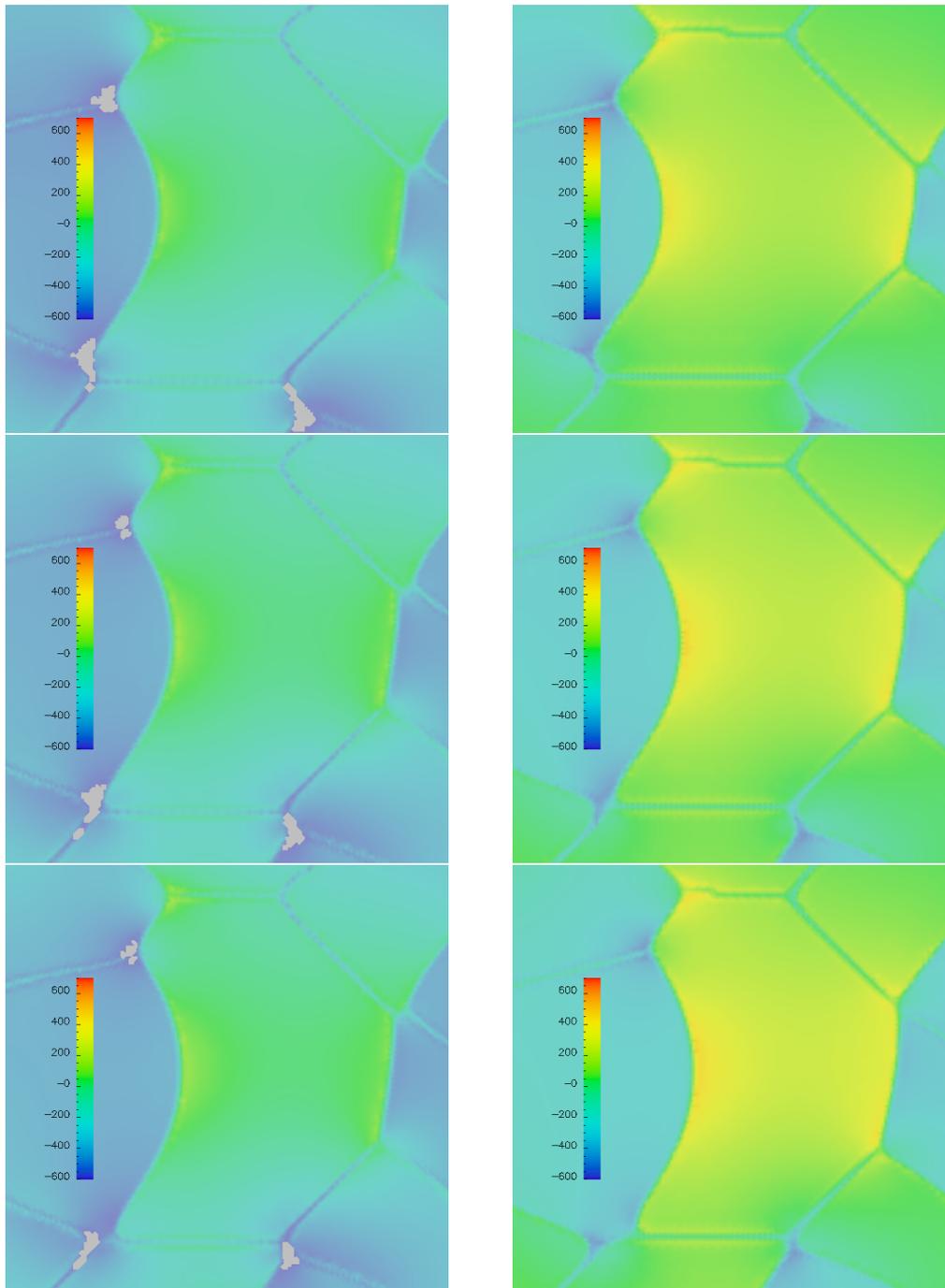


Abbildung 9.16: Die Spannung σ_{00} des in Abbildung 9.12 dargestellten aus zwei Umwandlungsverläufen mit (rechts) und ohne (links) spannungsinduzierter treibender Kraft gegenübergestellt. Beide Rechnungen zu homogener Neumann-Randbedingung an die Spannung. Die gegenübergestellten Bilder sind nicht zeitgleich, sondern zu vergleichbarem Fortschritt der Umwandlungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Umwandlung das Material entlastet, wenn die elastische Energie in das Modell aufgenommen wird.

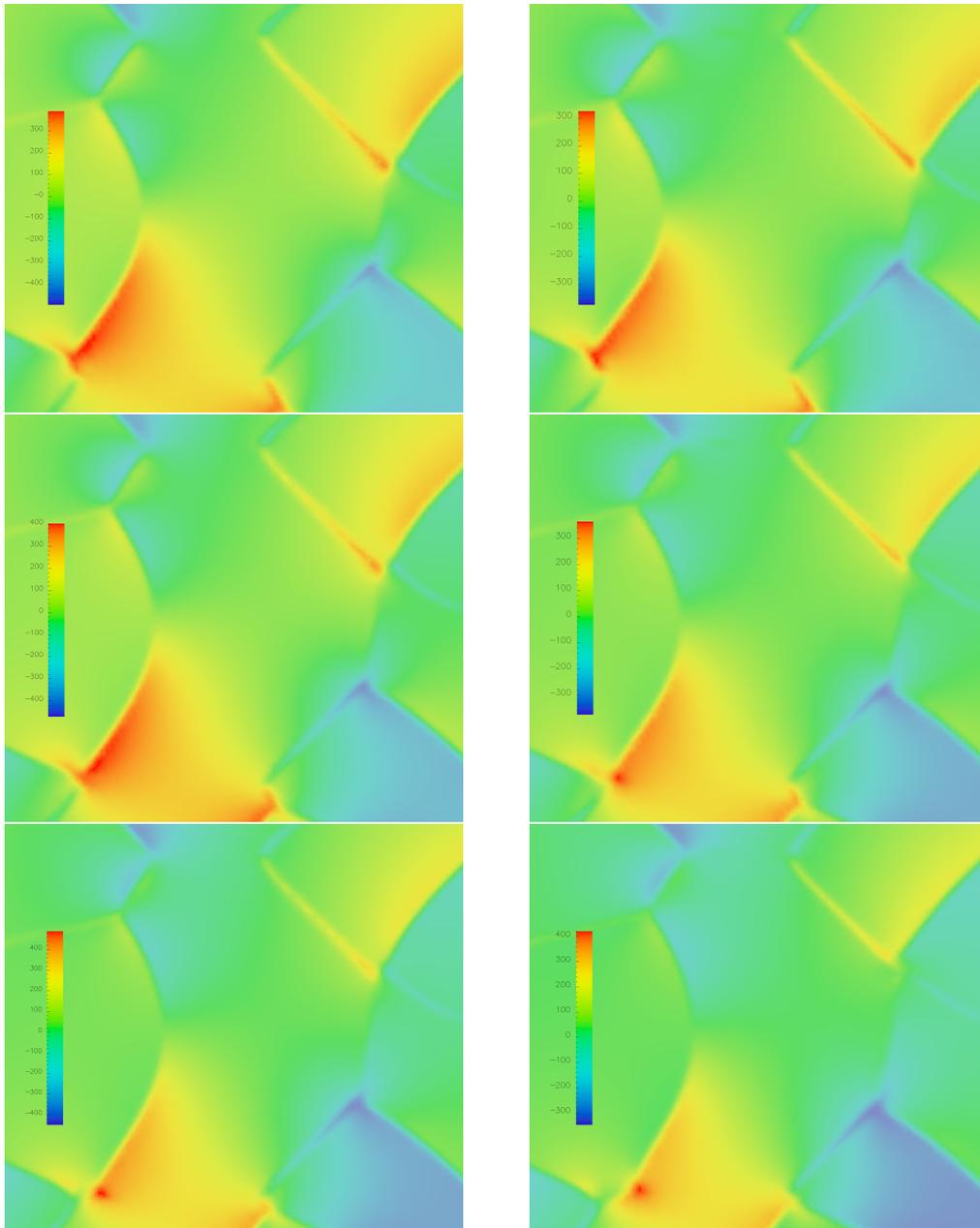


Abbildung 9.17: Die Scherspannung σ_{01} des in Abbildung 9.12 dargestellten Details aus zwei Umwandlungsverläufen ohne und mit spannungsinduzierter treibender Kraft zu vergleichbarem Fortschritt der Umwandlungen in diesem Bereich gegenübergestellt. Beide Rechnungen zu homogener Neumann-Randbedingung an die Spannung. Auch bezüglich der Scherspannungen ist die Entlastung durch die Umwandlung zu erkennen, wenn diese unter Spannungseinfluss modelliert ist.

Kapitel 10

Ausblick

Die Untersuchungen, ursprünglich auf Phasenumwandlungen auf mesoskopischer Skala zielend, haben in ihrem Verlauf weitere Schwerpunkte erhalten, nämlich die physikalische Begründung allgemeiner Erhaltungsgleichungen und die Physik der Phasenumwandlungen. Deshalb sind auch die sich neu ergebenden Fragen zahlreich und aus einem breiten Themenspektrum.

10.1 Modellierung und Physik

Der in Kapitel 3 unternommene Versuch, allgemeine Bilanzgleichungen gekoppelter konservierter und nichtkonservierter Variablen thermodynamisch zu erklären, hat für nicht isotrope Systeme zu einem Ergebnis geführt, welches, wie in Abschnitt 3.6 ausgeführt wird, nicht hinreichend allgemeingültig ist. Die Positivität der Entropieproduktion durch Flüsse der Systemgrößen kann für allgemeine Bilanzgleichungen nicht über den gesamten Prozess nachgewiesen werden. Es sollte versucht werden, einen solchen Nachweis zu führen, und zwar einerseits durch Fortsetzung der funktionalanalytischen Untersuchungen wie in Abschnitt 3.5.1, andererseits sollte nach einem umfassenderen Ansatz als den durch die Vereinbarung 3.1 und die Approximation der Entropie durch eine Bilinearform gesucht werden.

Die Formulierung der Entropie der Wärme in dieser Arbeit, wie sie in Abschnitt 3.7.1, Gleichung (3.57) und in Abschnitt 7.3, Gleichung (7.6), vorgenommen wird, impliziert Bemerkung 3.8: Die Temperatur ist mit dem statistischen Gewicht der Gleichgewichtsverteilung der inneren Energie eng verbunden. Es ist wichtig, bestehende Erkenntnisse der statistischen Physik – siehe dazu Müllers Beitrag in [GKW03] – mit den Darstellungen in den bezeichneten Kapiteln in Einklang zu bringen.

Auch der in Abschnitt 7.3.3 gefundene Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur, latenter Wärme und den Wärmekapazitäten eines Systems mit Phasenumwandlungen kann mit genauerer Sicht auf die Entropie der Wärme verbessert werden. Andererseits bietet es sich an, einen Vergleich mit Messwerten durchzuführen. Anhand dessen kann einfach festgestellt werden, inwieweit die in dieser Arbeit verwendete Formulierung der Entropie unzulänglich ist.

Entropiemaximierung ist das Prinzip, welches Prozesse antreibt. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass dieses Prinzip auch dann verwertbare Gleichungen liefert, wenn das interessierende System mit seiner Umgebung gekoppelt ist – dann müssen allerdings die Randbedingungen dem Bestreben des Restes der Welt nach Entropievermehrung Rechnung

tragen. Die mechanische Energie induziert in Festkörpern keine Entropie und ist deshalb an den Kontext der Entropievermehrung nur durch Dissipation gekoppelt. Die Rechtfertigung, die in dieser Arbeit für die Aufnahme der mechanischen Energie in die freie Energie erfolgt ist, benötigt die Annahme fehlender Dissipation in der Umgebung des Gebiets. Kann die mechanische Energie in ein Gesamtpotential eingebettet werden, vergleichbar mit der Gibbs'schen freien Energie, so dass globale Entropiemaximierung ohne diese Annahme sichergestellt ist?

Indem man verschiedene Körner durch verschiedene Komponenten des Phasenfeldes modelliert, kommt man in die Situation, dass mit der Anzahl der modellierten Körner die Komponentenzahl des Phasenfeldes und damit die Differentialgleichungen, welche ja von der ihrerseits komponentenzahlabhängigen Mobilitätsmatrix abhängen, für physikalisch identische Situationen unterschiedlich sind. Eine Grenzfläche wird also anders modelliert, wenn nur zwei Körner in die Betrachtung einbezogen werden, als wenn mehrere Körner betrachtet werden. Dies ist ein grundsätzlicher Schwachpunkt aller Vorgehensweisen, bei denen eine Volumenerhaltung durch die Mobilitätsmatrix realisiert wird. Es sollte an Alternativen gearbeitet werden.

Die Theorie des Verhaltens chemischer Elemente im System ist im Kapitel 7 bereits fast vollständig beschrieben. Der Implementierung steht seitens der erweiterten *Alberta-C++*-Bibliothek nichts mehr im Wege.

Dringlicher aus Sicht der Umwandlungskinetik ist die Aufnahme der Plastizität in das Modell, denn sie tritt in umwandelnden Metallen mit Sicherheit auf und es ist davon auszugehen, dass ihr Effekt auf die Phasenumwandlungen ein wesentlicher ist. Hier ist noch viel Arbeit in der Modellierung, insbesondere der energetischen Betrachtung der Plastizität, zu leisten. Nicht minder anspruchsvoll dürfte die numerische Behandlung der dann auftretenden, in Differentialoperatoren nichtlinearen Terme sein.

Eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der einzelnen Anteile an der inneren Energie im Rechengebiet, E^{th} , E^{mech} , E^{gb} , E^{bind} wäre von Interesse.

Die Äquivalenz der Entropiemaximierung unter der Nebenbedingung Energieerhaltung zur Minimierung der freien Energie, konsistente Randbedingungen vorausgesetzt, ist in Abschnitt 3.4 gezeigt. Die Äquivalenz der aus diesen beiden Prinzipien stammenden partiellen Differentialgleichungen ist noch nicht gezeigt und sollte der Vollständigkeit halber bewiesen werden. Unbedingt sollten Simulationen mit den aus der Entropie gewonnenen Gleichungen durchgeführt werden und deren Eigenschaften studiert werden.

10.2 Mehrskalenmodellierung und Methode

Die numerische Methode ist ausbaufähig und im besten Sinne verbesserungswürdig. Eine in Zukunft mit tragbarem Aufwand zu realisierende Verbesserung würde die Linearisierung von e und anschließende semi-implizite Berechnung der diskreten Lösung des Systems darstellen. Damit ließe sich voraussichtlich dem Problem der kleinen und schwankenden Zeitschrittweiten wirkungsvoll begegnen. Der Algorithmus wäre dann bedeutend effizienter.

Am Schluss des Abschnittes 7.6.2 wurde darauf eingegangen, dass vermutlich die Konvergenzordnung des diskreten Problems mit der Gitterweite h dadurch belastet ist, dass Gradienten der Verschiebungen nichtlinear in das Gleichungssystem einfließen. Dieses Problem sollte analysiert werden.

Das Problem der Phasenumwandlung im Festkörper findet im dreidimensionalen Raum statt. Die Betrachtung im Zweidimensionalen bedarf Annahmen, die das Modellverhalten

auf nicht vernachlässigbare Weise beeinflussen. Der jetzige Stand dieser Arbeit sieht alle Feldgrößen als in z -Richtung konstant an. Das hat gravierende Auswirkungen auf Verhältnisse von Flächen zu Volumen, zum Beispiel mit Hinblick auf Energien, und auch auf die mechanische Situation. Eine dreidimensionale Implementierung ist wesentlich für übertragbare numerische Resultate.

Das Modell dieser Arbeit sollte Teil einer Mehrskalenmodellierung werden. Um zu realistischen Ergebnissen zu kommen, sollte allerdings zuerst die Plastizität in das Modell aufgenommen werden. Die Implementierung der makroskopischen Flüsse durch das repräsentative Volumenelement ist unumgänglich, will man anwendungstaugliche Mehrskalenmodelle berechnen.

Der numerische Aufwand des Problems ist zu groß, als dass Mehrskalenmodellierung in naher Zukunft Früchte tragen könnte, dieses Vorhaben ist sicher ein mittelfristiges.

Sowohl die Mehrskalenmodellierung als auch die Betrachtung im Dreidimensionalen machen es erforderlich, zusätzlich zum linearen Löser weitere Programmteile zu parallelisieren, zum Beispiel Schätzer und Diskretisierungsalgorithmus.

Anhang

A.1 Satz von Perron-Frobenius für symmetrische Matrizen

Satz A.1 (Fassung des Satzes von Perron-Frobenius für symmetrische Matrizen). *Sei $\mathbb{A} = (a_{ij}) \in \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N$ symmetrisch und $(a_{ij}) > 0 \forall i, j$. Dann besitzt \mathbb{A} einen maximalen Eigenwert $\lambda_1 > 0$. Der dazugehörige Eigenvektor \mathbf{v}_1 kann mit ausschließlich positiven Einträgen gewählt werden:*

$$(\mathbf{v}_1)_i > 0 \quad \forall i = 1 \dots N.$$

Er trägt die Bezeichnung Perron-Vektor. Die Eigenvektoren zu kleineren Eigenwerten λ_k , $k > 1$ besitzen mindestens eine Koordinate $(\mathbf{v}_k)_j < 0$.

Ist $(a_{ij}) < 0 \forall i, j$, so besitzt \mathbb{A} einen minimalen Eigenwert $\lambda_N < 0$, und der dazugehörige Eigenvektor \mathbf{v}_N heißt wieder Perron-Vektor und besitzt nur positive Einträge.

Beweis. Im Folgenden bezeichnen die Betragsstriche um einen Vektor den Vektor der Beträge der Komponenten und nie die Norm. Ferner verwenden wir $\mathbf{a} <_i \mathbf{b}$, was äquivalent zu $(\mathbf{a})_i < (\mathbf{b})_i$ für alle i ist, und analog dazu die Beziehung $>_i$.

Als symmetrische Matrix besitzt \mathbb{A} ausschließlich reelle Eigenwerte λ_i zu einem orthogonalen System von Eigenvektoren $\{\mathbf{x}_i\}$. Sei \mathbf{v} mit $\mathbf{v} >_i 0$. Dann ist wegen $a_{ij} > 0 \quad \forall i, j = 1 \dots N$ $\mathbb{A}\mathbf{v} >_i 0$. Mit dem Raleigh-Quotienten ist deshalb

$$\lambda_1 = \max_{\mathbf{v}} \frac{\mathbf{v}^\top \mathbb{A} \mathbf{v}}{\mathbf{v}^\top \mathbf{v}} > 0.$$

Wir zeigen zuerst: Zum größten Eigenwert $\lambda_1 > 0$ gehört der Eigenvektor \mathbf{x}_1 mit der Eigenschaft $(\mathbf{x}_1)_i > 0 \quad \forall i = 1 \dots N$.

Sei $\lambda_1 = 1$. Dies stellt keine Beschränkung der Allgemeinheit dar, da wegen $\lambda_1 > 0$ gegebenenfalls durch den Spektralradius dividiert werden kann: $\mathbb{A} := \frac{1}{\rho(\mathbb{A})} \tilde{\mathbb{A}}$. Dann ist der erste Schritt gezeigt, wenn für \mathbf{x}_1 mit $\mathbf{x}_1 = \mathbb{A}\mathbf{x}_1$ zum größten Eigenwert auch $|\mathbf{x}_1| = \mathbb{A}|\mathbf{x}_1|$ gezeigt ist, denn dann gibt es einen Vektor mit positiven Komponenten, der die Gleichung zum größten Eigenwert erfüllt.

Es ist

$$|\mathbf{x}_1| = \lambda_1 |\mathbf{x}_1| = |\lambda_1 \mathbf{x}_1| = |(\mathbb{A}\mathbf{x}_1)_i| \leq_i |\mathbb{A}| |\mathbf{x}_1| = \mathbb{A} |\mathbf{x}_1|.$$

Nehmen wir an, es gälte $\mathbf{x}_1 <_i \mathbb{A}|\mathbf{x}_1|$, oder $|\mathbb{A}\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1| := \mathbf{y} >_i \mathbf{0}$. Natürlich ist dann $\mathbb{A}\mathbf{y} >_i \mathbf{0}$, und immer $\mathbb{A}|\mathbf{x}_1| := \mathbf{z} >_i \mathbf{0}$ und $\mathbb{A}\mathbf{z} >_i \mathbf{0}$. Dann gäbe es ein reelles $\varepsilon > 0$ mit $\mathbb{A}\mathbf{y} >_i \varepsilon \mathbf{z}$, und dies ist

$$\mathbb{A}(\mathbf{z} - \mathbf{y}) >_i \varepsilon \mathbf{z} \tag{A.1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\mathbb{A}\mathbf{z}}{1 + \varepsilon} >_i \mathbf{z}. \tag{A.2}$$

Mit $\mathbb{B} := \frac{\mathbb{A}}{1 + \varepsilon}$ ist also $\mathbb{B}\mathbf{z} >_i \mathbf{z}$, $\mathbb{B}^2\mathbf{z} >_i \mathbb{B}\mathbf{z}$, ... , also sukzessive $\mathbb{B}^N\mathbf{z} >_i \dots >_i \mathbb{B}\mathbf{z} >_i \mathbf{z}$, und dies kann nicht erfüllt werden, da $\mathbb{B}^N = \left(\frac{1}{1 + \varepsilon}\right)^N \mathbb{A}^N$ und $\rho(\mathbb{A}) = 1$ ist. Also gilt $|\mathbf{x}_1| = \mathbb{A}|\mathbf{x}_1|$ und der Eigenvektor zum größten Eigenwert kann mit ausschließlich positiven Komponenten gewählt werden.

Gäbe es einen weiteren Eigenvektor \mathbf{v}_k mit $(\mathbf{x}_k)_i > 0 \forall i$, dann wäre

$$\mathbf{v}_1^\top \mathbb{A} \mathbf{v}_k = \lambda_1 \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_k = 0$$

wegen der Orthogonalität der Eigenvektoren im Widerspruch zu $(\mathbf{v}_k)_i > 0$, $(\mathbf{v}_1)_i > 0 \forall i$.

Für $(a_{ij}) < 0 \forall i, j$ argumentiert man ganz analog. \square

Bemerkung A.2. Der Satz gilt auch unter der Voraussetzung, dass $(a_{ij}) \geq 0 \forall i, j$ und A vollen Rang hat, denn auch dann gilt für $(\mathbf{x})_i > 0$ für alle $i = 1 \dots N$, dass $(A\mathbf{x})_i > 0$ für alle i ist. Alle Argumente aus dem obigen Beweis behalten dann ihre Gültigkeit.

B.2 Kinematik und Elastizität

B.2.1 Bewegung und kinematische Größen

Einem Körper werden zwei Koordinatensysteme zugeordnet: Das materielle Koordinatensystem, in dem jedem Punkt des Materials Koordinaten zugeordnet sind, weshalb eine Bewegung des Körpers in diesen Koordinaten nicht sichtbar wird, und das räumliche, welches fest im Raum liegt und bezüglich dessen ein bewegter Körper seine Koordinaten ändert. Die materiellen Koordinaten des Körpers bezeichnen wir mit \mathbf{x} , die räumlichen mit $\tilde{\mathbf{x}}$.

Definition B.3. Als *Bewegung* oder *Deformation* eines Körpers Ω bezeichnen wir die Abbildung von der Referenzkonfiguration Ω_0 in eine deformierte Konfiguration Ω

$$\begin{aligned} \Phi : \quad \Omega_0 \times [0, t_{end}] &\mapsto \mathbb{R}^d \times [0, t_{end}] \\ (\mathbf{x}, t) &\mapsto (\Phi(\mathbf{x}, t), t). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Dabei sind die Bezeichnungen $\tilde{\mathbf{x}} = \Phi(\mathbf{x}, t)$ und $\Omega(t) = \Phi(\Omega_0, t)$ üblich. Die Zeitableitung der Deformation bezeichnet man als *Geschwindigkeit*

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}. \quad (\text{B.4})$$

Zur Deformation Φ eines Körpers definiert man den *Deformationsgradienten*

$$\mathbb{F} := \nabla_{\mathbf{x}} \Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}}. \quad (\text{B.5})$$

Als *Verschiebung* bezeichnen wir die Größe

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &:= \Phi - \text{Id} \\ \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) &= \Phi(\mathbf{x}, t) - \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Ihre Zeitableitung ist demnach wieder die Geschwindigkeit:

$$\partial_t \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \partial_t (\Phi - \text{Id}) = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \quad (\text{B.7})$$

Ihr Gradient

$$\mathbb{H} := \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbb{F} - \text{Id} \quad (\text{B.8})$$

wird als *Verschiebungsgradient* bezeichnet.

Definition B.4. Der symmetrische *Cauchy-Greensche Verzerrungstensor* ist

$$\mathbb{C} := \mathbb{F}^T \mathbb{F}. \quad (\text{B.9})$$

Damit definiert man den *Greenschen* oder den *St. Venantschen Verzerrungstensor*

$$\mathbb{E} := \frac{1}{2}(\mathbb{C} - \text{Id}). \quad (\text{B.10})$$

Dieser ist der Tensor der Dehnungen.

Es ist

$$\begin{aligned} \mathbb{E} &:= \frac{1}{2}(\mathbb{C} - \text{Id}) = \frac{1}{2}(\mathbb{F}^T \mathbb{F} - \text{Id}) \\ &= \frac{1}{2}((\mathbb{H} + \text{Id})^T (\mathbb{H} + \text{Id}) - \text{Id}) \\ &= \frac{1}{2}(\mathbb{H} + \mathbb{H}^T + \mathbb{H}^T \mathbb{H}) \sim \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) + \nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)^T). \end{aligned} \tag{B.11}$$

Im letzten Schritt wurde eine Linearisierung vorgenommen, die bei kleinen Deformationsgradienten gerechtfertigt ist.

Der *Geschwindigkeitsgradient* ist

$$\mathbb{L} := \nabla_{\tilde{\mathbf{x}}} \mathbf{v}(\tilde{\mathbf{x}}, t)^T, \tag{B.12}$$

wobei

$$\mathbf{v}(\tilde{\mathbf{x}}, t) = \mathbf{v}(\Phi^{-1}(\tilde{\mathbf{x}}), t) \tag{B.13}$$

ist und

$$(\nabla_{\tilde{\mathbf{x}}} \mathbf{v}(\tilde{\mathbf{x}}, t))^T \mathbb{F} = \nabla_x \mathbf{v}(x, t)^T \tag{B.14}$$

(siehe [Pal98] und [AA94]) gilt. Damit ist

$$\begin{aligned} \mathbb{L} &= (\nabla_{\tilde{\mathbf{x}}} \mathbf{v}(\tilde{\mathbf{x}}, t))^T = (\nabla \mathbf{v}(x, t))^T \mathbb{F}^{-T} = \nabla \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) \mathbb{F}^{-T} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \Phi(\mathbf{x}, t))^T \mathbb{F}^{-T} = \dot{\mathbb{F}}^T \mathbb{F}^{-T}. \end{aligned} \tag{B.15}$$

Senkrecht zu einer beliebigen Schnittfläche mit Flächennormaler \mathbf{n} durch den Körper wirkt der

Spannungsvektor \mathbf{t} . Er ergibt sich zu $\mathbf{t} = \mathbb{T} \mathbf{n}$ mit dem

Cauchyschen Spannungstensor $\mathbb{T}(\Phi(x, t))$ (siehe [Ber05] Satz 3.4). Er sei in unserem Zusammenhang durch die Gleichung $\mathbf{t} = \mathbb{T} \mathbf{n}$ definiert.

Definition B.5. Ein Material heißt ein *elastisches Material*, wenn

$$\mathbb{T}(\Phi(\mathbf{x}, t)) = \hat{\mathbb{T}}(\mathbf{x}, \mathbb{F}) = \hat{\mathbb{T}}(\mathbf{x}, \nabla \Phi) \tag{B.16}$$

ist, d.h. die Spannungen eine Funktion des Deformationsgradienten und des materiellen Ortes \mathbf{x} sind. Die Funktion $\hat{\mathbb{T}}$ heißt *Antwortfunktion*. Hängen die Spannungen nur vom Deformationsgradienten ab, so heißt das Material *homogen elastisch* [Cia88], [Ber05]. Oft liegt die Antwortfunktion in der wegen $u = \Phi - \text{Id}$ äquivalenten Form $\mathbb{T}(\Phi(\mathbf{x}, t)) = \hat{\mathbb{T}}(\mathbf{x}, \nabla \Phi) = \hat{\mathbb{T}}(\mathbf{x}, \nabla_x u(x, t))$ vor.

B.3 Das Cauchy'sche Bewegungsgesetz als Minimierungsproblem

Zeidler stellt in [Zei97, Kapitel 61] bereits das statische Kräftegleichgewicht als Minimum der mechanischen Energie eines stationären mechanischen Systems über alle Bewegungen dar.

Das Cauchy'sche Bewegungsgesetz Gleichung (3.10) lässt sich ebenfalls als eine Onsager-ähnliche Beziehung aus der lokalen Erhaltung der mechanischen Energie $\mathcal{L}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}})$ gewinnen. Diese mechanische Energie ist

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}) &:= \int_{\Omega} e^{kin} + e^{elast} + e^{pot} \, d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho \dot{\mathbf{u}}^2 \, d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \mathbb{T} \cdot \mathbb{E}^{elast} \, d\mathbf{x} + \int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} dt. \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Der Einfachheit halber verwenden wir hier von jetzt ab \mathbf{u} statt \mathbf{u}^{elast} und \mathbb{E} statt \mathbb{E}^{elast} . Die potentielle Energie entsteht bei Bewegung gegen das äußere Kraftfeld \mathbf{b} . In der Regel ist \mathbf{b} ein Potentialfeld. Die potentielle Energie zu Prozeßbeginn wurde zu Null gesetzt. Das Kraftfeld hier die Rolle der Massenkräfte b aus Definition (2.6). Damit besteht \mathcal{L} aus in Definition (2.6) eingeführten Energiebeiträgen. Nimmt man vorläufig an, dass keine mechanische Energie in thermische oder Bindungs-Energie umgewandelt wird, gilt nach dem Hauptsatz der Thermodynamik (1) $d_t \mathcal{L}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}) = 0$. Wir berechnen diese verschwindende Zeitableitung:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho \dot{\mathbf{u}}^2 \, d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \cdot \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \, d\mathbf{x} + \int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} dt \right\} \\ &= \int_{\Omega} \rho \ddot{\mathbf{u}} \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} + \int_{\Omega} \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \cdot \frac{1}{2} (\nabla \dot{\mathbf{u}} + \nabla^{\top} \dot{\mathbf{u}}) \, d\mathbf{x} + \int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \ddot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} dt \\ &= \int_{\Omega} \rho \ddot{\mathbf{u}} \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \right) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} + \int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \ddot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} dt \end{aligned} \quad \text{für alle } t. \quad (\text{B.18})$$

Durch Integration über ein beliebiges Zeitintervall $[t_0, t_1]$ erhält man

$$\begin{aligned} 0 &= [\mathcal{L}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}})]_{t_0}^{t_1} \\ &= \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \int_{\Omega} \rho \ddot{\mathbf{u}} \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \right) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} + \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} \right\} dt \\ &= \int_{\Omega} \int_{\mathbf{u}(t_0)}^{\mathbf{u}(t_1)} \rho \ddot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{u} d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \int_{\mathbf{u}(t_0)}^{\mathbf{u}(t_1)} \operatorname{div} \left(\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \right) \, d\mathbf{u} d\mathbf{x} + \int_{\Omega} \int_{\mathbf{u}(t_0)}^{\mathbf{u}(t_1)} \rho(-\mathbf{b}) \, d\mathbf{u} d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Dies ist

$$0 = \int_{\Omega} \rho \ddot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla^{\top} \mathbf{u}) \mathbb{C} \right) \, d\mathbf{x} + \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \, d\mathbf{x} \quad (\text{B.20})$$

für alle energieerhaltenden Deformationen $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ für L_2 -fast alle t .

Das Cauchy'sche Gesetz folgt daraus genau dann, wenn die Erhaltung von \mathcal{L} nach Gleichung

(B.18) für alle Teilgebiete ω von Ω gilt. Dann gilt auch die letzte Gleichung für alle ω , mithin wegen des Fundamentalsatzes der Variationsrechnung

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} - \operatorname{div}(\mathbb{C}\mathbb{E}) - \rho \mathbf{b} = 0 \quad \text{fast überall.} \quad (\text{B.21})$$

Dies ist das Cauchy'sche Bewegungsgesetz. Es bleibt zu zeigen, dass es nicht gilt, wenn die Energieerhaltung nur global und nicht lokal gilt: Dann gibt es ein $\tilde{\omega}$ und ein $\alpha \in \mathbb{R}$ mit

$$0 < \alpha = \int_{\tilde{\omega}} \rho \ddot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} - \int_{\tilde{\omega}} \operatorname{div}(\mathbb{C}\mathbb{E}) \, d\mathbf{x} + \int_{\tilde{\omega}} \rho(-\mathbf{b}) \, d\mathbf{x}.$$

Offensichtlich kann der Integrand nicht fast überall verschwinden. Das Cauchy'sche Bewegungsgesetz gälte also nicht.

Ein externes Potential mit $\nabla w = -\mathbf{b}$ wird in Modellen geringer Lageveränderungen nicht berücksichtigt. Dennoch erinnere man sich, dass in der Regel aus dem Kraftfeld die potentielle Energie $\int_{t_0}^{t_1} \int_{\Omega} \rho(-\mathbf{b}) \cdot \dot{\mathbf{u}} \, d\mathbf{x} dt = \int_{\Omega} \int_{\mathbf{u}(t_0)}^{\mathbf{u}(t_1)} \rho(-\mathbf{b}) \, d\mathbf{u} d\mathbf{x} = \int_{\Omega} \int_{\mathbf{u}(t_0)}^{\mathbf{u}(t_1)} \rho(\nabla w(\mathbf{u})) \, d\mathbf{u} d\mathbf{x} = \int_{\Omega} \rho(w(\mathbf{u}(t_1)) - w(\mathbf{u}(t_0))) \, d\mathbf{x}$ resultiert, z.B. die Höhendifferenz mal Masse eines Körpers.

B.4 Antwortmatrix und Mischungshypothesen

B.4.1 Die Antwortmatrix eines homogenen Materials

Mit der Antwortmatrix in ihrer vollen Darstellung lautet das Hooke'sche Gesetz

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 & \lambda & 0 & 0 & 0 & \lambda \\ 0 & \mu & 0 & \mu & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & \mu & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & \mu & 0 & \mu & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda \\ \lambda & 0 & 0 & 0 & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \mu & 0 & 0 & \mu & 0 & \mu & 0 \\ \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 & \lambda + 2\mu \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} \nabla^T u_1 \\ \nabla^T u_2 \\ \nabla^T u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \tau_{12} \\ \tau_{13} \\ \tau_{21} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{32} \\ \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{B.22})$$

Die Konstanten λ und μ heißen Lam'e-Konstanten.

Da sie im Rahmen dieser Arbeit benötigt wird, soll die inverse Matrix \mathbb{C}^{-1} der Antwortmatrix \mathbb{C} berechnet werden. Man überlegt sich leicht, dass die Inverse Nullen enthält, wo \mathbb{C} Nullen enthält, also dasselbe Besetzungsmuster hat. Man sieht, dass das Gleichungssystem $\mathbb{C}\mathbb{C}^{-1} = \text{Id}$ drei Typen von Gleichungen enthält, hier jeweils ein Repräsentant:

$$\begin{aligned} c_{11}^{\text{inv}}(\lambda + 2\mu) + c_{51}^{\text{inv}}\lambda + c_{91}^{\text{inv}}\lambda &= 1 \\ c_{22}^{\text{inv}}\mu + c_{42}^{\text{inv}}\mu &= 1 \\ c_{15}^{\text{inv}}(\lambda + 2\mu) + c_{55}^{\text{inv}}\lambda + c_{95}^{\text{inv}}\lambda &= 0 \end{aligned}$$

Man vermutet, dass die Einträge von \mathbb{C} , die nur μ enthalten, auch in der Inversen gleich sind: $c_{22}^{\text{inv}} = c_{42}^{\text{inv}} =: \tilde{\mu}$. Dann ist

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{2\mu} \quad (\text{B.23})$$

nach der zweiten Gleichung. Genauso vermutet man, dass $c_{51}^{\text{inv}} = c_{91}^{\text{inv}} = c_{95}^{\text{inv}} =: \tilde{\lambda}$ sind, und weiterhin die Gleichheit $c_{11}^{\text{inv}} = c_{55}^{\text{inv}} = c_{99}^{\text{inv}}$. Durch Einsetzen von $\tilde{\lambda}$, $\tilde{\mu}$ und Substitution von c_{55} aus der ersten Gleichung in die dritte erhält man

$$\tilde{\lambda} = -\frac{\lambda}{2\mu} \frac{1}{(3\lambda + 2\mu)}. \quad (\text{B.24})$$

Aus der dritten Gleichung errechnet man dann $c_{55}^{\text{inv}} = \frac{2\lambda^2 + 2\lambda\mu}{2\mu\lambda(3\lambda + 2\mu)} = \tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu}$. Die Inverse hat also dieselbe Form wie \mathbb{C} .

B.4.2 Stoffwerte inhomogener Materialien

Intuitiv ist man versucht, Koeffizienten eines Stoffgemenges „durch eine lineare Mischungsregel zu approximieren“. So einfach ist die Sache nicht:

Wir betrachten ein allgemeines lineares Gesetz der beiden Größen \mathbf{a} und $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^m$, im Reinstoff

$$\mathbf{a} = \mu \cdot \mathbf{b} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{b} = \mu^{-1} \cdot \mathbf{a}$$

mit der Koeffizientenmatrix μ . Sowohl μ als auch μ^{-1} können mit gleichem Recht als Koeffizienten des Zusammenhanges bezeichnet werden und für eine N -komponentige Mischung durch die lineare Mischungsregel approximiert werden. Offensichtlich sagen die beiden Approximationen aber etwas Verschiedenes aus:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) \cdot \mathbf{b} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{b} = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^{-1} \cdot \mathbf{a} \\ \mathbf{b} &= \left(\sum_{i=1}^N \mu_i^{-1} \right) \cdot \mathbf{a} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{a} = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i^{-1} \right)^{-1} \cdot \mathbf{b} \end{aligned}$$

Für die Antwortmatrix des Hooke'schen Gesetzes soll hier dargestellt werden, was die beiden Mittelungen bedeuten.

Reuss-Schranke

In einem inhomogenen, aus N verschiedenen Materialien zusammengesetzten Material herrsche in allen Punkten in jedem Bestandteil die gleiche Spannung:

$$\mathbb{T}_1 = \dots = \mathbb{T}_N = \mathbb{T}.$$

Dies ist zum Beispiel in einem Material das senkrecht geschichtet ist und einer waagrecht wirkenden Spannung \mathbb{T}_h ausgesetzt ist, der Fall.

Äquivalent dazu ist

$$\mathbb{C}_1 \mathbb{E}_1 = \dots = \mathbb{C}_N \mathbb{E}_N =: \mathbb{C}_{\text{Ersatz}} \mathbb{E}_{\text{Ges}},$$

wobei $\mathbb{C}_{\text{Ersatz}}$ die effektive Antwortmatrix der Mischung und \mathbb{E}_{Ges} die Gesamtdehnung ist. Die Gesamtdehnung setzt sich aus den Dehnungen der Bestandteile zusammen:

$$\mathbb{E}_{\text{Ges}} = \sum w_i(v_i) \mathbb{E}_i,$$

wobei die $w_i(v_i)$ von den Volumenanteilen v_i abhängige Gewichte dieser Mischungsregel sind. Zum Beispiel addieren sich die Dehnungen der einzelnen Schichten zur Gesamtdéhnung: $\mathbb{E}_{Ges} = \sum v_i \mathbb{E}_i$. Aus

$$\mathbb{C}_i \mathbb{E}_i = \mathbb{C}_{\text{Ersatz}} \mathbb{E}_{Ges}$$

erhält man

$$\mathbb{E}_i = \mathbb{C}_i^{-1} \mathbb{C}_{\text{Ersatz}} \mathbb{E}_{Ges},$$

und damit

$$\mathbb{E}_{Ges} = \sum w_i(v_i) \mathbb{E}_i = \left\{ \sum w_i(v_i) \mathbb{C}_i^{-1} \right\} \mathbb{C}_{\text{Ersatz}} \mathbb{E}_{Ges}.$$

Also ist

$$\mathbb{C}_{\text{Ersatz}} = \left\{ \sum w_i(v_i) \mathbb{C}_i^{-1} \right\}^{-1}. \quad (\text{B.25})$$

Mit der linearen Mischungsregel für die Déhnungen ist dies

$$\mathbb{C}_{\text{Ersatz}} = \left\{ \sum v_i \mathbb{C}_i^{-1} \right\}^{-1}.$$

Dieser Ausdruck wird traditionell als Reuss-Schranke bezeichnet, möglicherweise weil in [Reu29] mit der Voraussetzung räumlich konstanter Spannungen gearbeitet wird. Er entspricht, wie dargestellt, dem effektiven Materialparameter eines quer zur Belastung geschichteten Materials [SA06, §3].

Voigt-Schranke

Herrscht in einem inhomogenen, aus N verschiedenen Materialien zusammengesetzten Material in jedem Bestandteil die gleiche Déhnung,

$$\mathbb{E}_1 = \dots = \mathbb{E}_N,$$

so müssen die Spannungen einer Mischungsregel genügen:

$$\mathbb{T}_{Ges} = \sum w_i(v_i) \mathbb{T}_i = \left\{ \sum w_i(v_i) \mathbb{C}_i \right\} \mathbb{E}.$$

Damit ist

$$\mathbb{C}_{\text{Ersatz}} = \sum w_i(v_i) \mathbb{C}_i. \quad (\text{B.26})$$

Für eine lineare Mischungsregel erhält man die traditionell als Voigt-Schranke bekannte effektive Größe

$$\mathbb{C}_{\text{Ersatz}} = \sum v_i \mathbb{C}_i^{-1}.$$

Sie gilt für geschichtetes Material, was langss zur Schichtung belastet wird [SA06, §3].

Man beachte hier die Analogie zu den effektiven Widerständen von Parallelschaltung und Reihenschaltung in der Elektrotechnik.

Man überlegt sich leicht, dass die beiden Schranken, welche ja Grenzfälle von Inhomogenität sind, für sehr unterschiedliche Materialien weit auseinanderliegen können.

Nach (B.23) und (B.24) haben Inverse von Antwortmatrizen die gleiche, durch zwei reelle Zahlen $\tilde{\lambda}$ und $\tilde{\mu}$ bestimmte Gestalt wie die Antwortmatrizen selbst.

Außerdem rechnet man leicht nach, dass das Matrixprodukt zweier Matrizen der Form aus (B.22) mit den Parametern λ_i und μ_i wieder die gleiche Form (mit den Parametern $\mu = \mu_1 \mu_2$ und $\lambda = \lambda_1 \lambda_2 + 2(\lambda_1 \mu_2 + \lambda_2 \mu_1)$) hat. Die Antwortmatrizen aus der Reuss- und Voigt-Schranke haben nach Gesagtem ebenfalls die in (B.22) dargestellte Form. Dies spricht dafür, dass beide Mischungshypothesen physikalisch sinnvolle Spannungsantwortmatrizen liefern.

B.5 Elastische Probleme in zwei Raumdimensionen

Es gibt mehrere Möglichkeiten, ein dreidimensionales mechanisches Problem durch ein zweidimensionales abzubilden. Eine mögliche Modellierung ist die als Scheibe. Dabei wird angenommen, dass das Material eine geringe Ausdehnung in z -Richtung hat und deshalb in diese Richtung keine Spannungen aufnehmen kann, also $\sigma_{33} = \tau_{,3} = \tau_3 = 0$ ist. Das weitere Vorgehen ist in [Bra97, §4] beschrieben. Die Scheibe ist eine konkrete physikalische Situation, die Darstellung eines dreidimensionalen Problems als solche ist wenig zweckmäßig. Stattdessen trifft man die Annahme unendlicher Ausdehnung von Ω in z -Richtung unter Konstanz der Feldgrößen in z -Richtung. Betrachten wir eine in $x - y$ -Richtung aus dem Material geschnittene Scheibe geringer Stärke in z -Richtung. In einem solchen Gebiet wirkt jedem Versuch des Materials, sich in z -Richtung zu dehnen, ein entgegengesetzter Versuch in umgekehrter Richtung entgegen. Demnach sind alle Verschiebungen in z -Richtung konstant und alle Komponenten des Deformationsgradienten $\nabla u_3 = \partial_z \mathbf{u} = 0$. Das Hooke'sche Gesetz (B.22) wird, inelastische Verschiebungen zulassend, zu

$$\left(\begin{array}{cc|cc} \lambda + 2\mu & 0 & 0 & \lambda \\ 0 & \mu & \mu & 0 \\ \hline 0 & \mu & \mu & 0 \\ \lambda & 0 & 0 & \lambda + 2\mu \end{array} \right) \cdot \left[\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \partial_x(u_1 - u_{1,inel}) \\ \partial_y(u_1 - u_{1,inel}) \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} \partial_x(u_2 - u_{2,inel}) \\ \partial_y(u_2 - u_{2,inel}) \end{array} \right) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \sigma_{11} \\ \tau_{12} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} \tau_{21} \\ \sigma_{22} \end{array} \right) \end{array} \right]. \quad (\text{B.27})$$

Die z -Komponente der Zugspannung verschwindet nicht. Sie sind aber kein Freiheitsgrad mehr. Es ist nach (B.22) $\sigma_{33} = \lambda[(\partial_x u_1 - \partial_x u_{1,inel}) + (\partial_y u_2 - \partial_y u_{y,inel})]$, Scherspannungen in z -Richtung verschwinden.

In Abwesenheit von inelastischen Dehnungen induziert σ_{33} keine Energie, da sie nicht entlang von Dehnungen wirken. Gibt es inelastische Dehnungen, dann ist $\partial_z u_3 = \partial_z u_{3,inel}$ und die Beiträge zur elastischen Energie sind zu berücksichtigen.

Die Hypothesen, unter denen man ein allgemeines dreidimensionales Problem als zweidimensional betrachtet, sind selten realistisch. Unkritische Betrachtung von Simulationsergebnissen birgt die Gefahr falscher Schlüsse.

B.5.1 Treibende Kraft aus der Elastizität in zwei Raumdimensionen

In die Berechnung der treibenden Kraft gehen nach Gleichung (7.63) nur Beiträge aus dem Term $(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{inel}) [-\mathbb{C}_{\text{Eff}} \mathbb{E}_{i,inel}]$ ein. Der Summand $(\mathbb{E} - \mathbb{E}_{inel}) \frac{1}{2} \frac{\delta \mathbb{C}_{\text{Eff}}(\Psi)}{\delta \Psi_i} (\mathbb{E} - \mathbb{E}_{inel})$ kann als Produkt der Tensoren für zwei Raumdimensionen berechnet werden.

C.6 Die Entropie

Dieses Kapitel soll dem eher mathematisch denn physikalisch vorgebildetem Leser das Verständnis des Begriffes Entropie und der die Entropie betreffenden Zusammenhänge ermöglichen, ohne ihn zum Studium der umfangreichen Literatur zur Thermodynamik zu zwingen. Dies ist insofern wichtig, als eine große Zahl der Schriften zum Thema nicht den hier benötigten Blickwinkel eröffnet, während die Literatur, die dies tut, meist aus der statistischen Physik stammt. Deren Studium ist mit hohem Aufwand verbunden. Die Betrachtung der Entropie ist aber für die Modellierung in dieser Arbeit von großer Bedeutung.

Die hier vorgestellten Erklärungen orientieren sich an [KK89], Kapitel 2. Sie sind gekennzeichnet dadurch, dass wahrscheinlichkeitstheoretische Überlegungen auf thermodynamische Prozesse übertragen werden. Auch [Rei76] argumentiert ähnlich.

C.6.1 System und Zustand

Im Folgenden wird der Begriff des *Systems*, bezeichnet mit Ω , benötigt, welches aus N Teilen zusammengesetzt ist. Für den Beobachter nimmt das System als Ganzes einen gewissen *Zustand*, genauer *Makrozustand* κ ein, einen von vielen unterscheidbaren Konfigurationen, die jeder durch eine gewisse Anzahl von im Allgemeinen nicht beobachteten Zuständen seiner Teile, den *Mikrozuständen*, gegeben sein soll. Die Makrozustände des Systems definieren sich aus den Mikrozuständen der einzelnen Objekte, die das System bilden. Beispiele dafür sind:

- Ein Schwarm Fische, von dem der Angler als Makrozustand beobachtet, dass er sich Richtung Nordosten bewegt, was durch eine Vielzahl von Bewegungsrichtungen und Geschwindigkeiten seiner Individuen realisiert werden kann.
- Von einem Zuckerwürfel im Tee beobachtet der Trinker nur, dass der Zucker komplett aufgelöst ist. Dies kann durch eine große Zahl an Anordnungen der Moleküle dargestellt werden.

Bemerkung C.6. Diese Begriffe sind also nicht nur für Quantenobjekte sinnvoll, und sie sind ebenso abhängig davon, was man als einen Mikrozustand eines Teils des Systems wertet, wie davon, was man als eine Beobachtung, also einen Makrozustand, zusammenfasst. Im ersten Beispiel kann man kleinere Teile des Systems finden als die einzelnen Fische, zum Beispiel Atome. Die Anzahl der Möglichkeiten, durch Mikrozustände Makrozustände zu realisieren, welche im Folgenden untersucht wird, ist selbstverständlich Frage dieser Auffassungen.

Die Menge der erreichbaren oder möglichen Zustände des Systems ist

$$K := \{\kappa : \kappa \text{ ist durch die möglichen Mikrozustände des Systems } \Omega \text{ realisierbar}\}.$$

C.6.2 Wahrscheinlichkeit und Entropie

Man betrachtet die Entwicklung eines wie eben dargestellt beschaffenen Systems Ω , im physikalischen Zusammenhang besteht dies in der Regel aus N Quantenobjekten oder auch $N + m + \dots$ Quantenobjekte verschiedenen Typs wie Energie und Teilchen, welche wieder verschiedene, vorläufig abzählbar viele unterscheidbare Konfigurationen κ annehmen können.

Diese Zustände sind durch die Quantenzustände der einzelnen Quantenobjekte, zum Beispiel der räumlichen Lage von Atomen, gegeben. Wieder ist

$$K := \{\kappa : \kappa \text{ ist durch die möglichen Mikrozustände des Quantensystems } \Omega \text{ realisierbar}\}.$$

Wie in den einleitenden Beispielen dargestellt ist, können verschiedene Quanten-Konfigurationen dabei als ein Makro-Ereignis κ beobachtet werden, aber ein Quantenereignis ist immer eindeutig als ein Makroereignis beobachtbar.

Voraussetzung C.7. Quanten eines Typs sind nicht unterscheidbar, insbesondere nicht in ihrem Verhalten. Das heißt, dass die verschiedenen Quantenzustände für jedes Quantenobjekt mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

Mit dieser Voraussetzung ist die Wahrscheinlichkeit W des Eintreffens eines (makroskopischen) Ereignisses κ das Verhältnis der Zahl aller Möglichkeiten $g(\kappa)$, Ereignis κ zu realisieren, und der Zahl aller möglichen Mikro-Ereignisse:

$$W := \frac{g(\kappa)}{g_{total}} = \frac{g(\kappa)}{g(K)}.$$

Oft wird die Anzahl der Möglichkeiten, wie der Zustand κ auf der Ebene der Quantenobjekte realisiert werden kann, als eine Funktion des Systems und des Zustandes $g(\Omega, \kappa)$ oder der Systemgröße und des Zustandes $g(N, \kappa)$ untersucht. Die Anzahl dieser Möglichkeiten wird gelegentlich als *statistisches Gewicht* bezeichnet. Sie ist als Ergebnis kombinatorischer Betrachtung üblicherweise Standardergebnis der Kombinatorik, welches man im einleitenden Teil gängiger Stochastik-Lehrbücher nachlesen kann. Solchen Ergebnissen liegt zugrunde, dass sich Kombinationsmöglichkeiten multiplizieren, wenn zwei Systeme als eines aufgefasst werden:

$$g(\Omega_1 \cup \Omega_2, \kappa = (\kappa_1, \kappa_2)) = g_1(\Omega_1, \kappa_1)g_2(\Omega_2, \kappa_2) = g_1(N_1, \kappa_1)g_2(N_2, \kappa - \kappa_1). \quad (\text{C.28})$$

Gleiches gilt, wenn ein System gedanklich in zwei Teilsysteme aufgetrennt wird:

$$g(\Omega, \kappa = (\kappa_1, \kappa_2)) = g_1(\Omega_1, \kappa_1)g_2(\Omega_2, \kappa_2) = g_1(N_1, \kappa_1)g_2(N_2, \kappa - \kappa_1).$$

Dabei ist nicht von Belang, ob

- die Systeme und ihre Zustände κ_1 und κ_2 und damit die statistischen Gewichte der Teilsysteme von gleicher Natur sind
- ob die Trennung in Teilsysteme eine gedankliche ist oder eine tatsächliche, isolierende, im Sinne eines Nichtübertritts von Quanten,

denn g gibt Realisierungsmöglichkeiten zu einem Zeitpunkt an. Hier geht es noch nicht um Prozesse.

Es gibt zum Beispiel

$$g(N, \kappa_1) = \frac{N!}{M!(N-M)!} \quad (\text{C.29})$$

unterscheidbare Möglichkeiten, M "rote" und $N - M$ "schwarze Kugeln" beliebig (s_1) auf N Orte zu verteilen (Problem des Ziehens aus einer Urne ohne Zurücklegen), jedoch nur eine

unterscheidbare Möglichkeit, wenn die "roten" Kugeln alle nach "links" und die "schwarzen" Kugeln nach "rechts" sollen. Analog gibt es

$$g(N) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^m N_i!} \quad (\text{C.30})$$

unterscheidbare Möglichkeiten, N Teilchen m Mikrozustände zuzuordnen, kombinatorisch ausgedrückt, den Vektor $(N_1, \dots, N_m)^T$ unter der Bedingung $\sum^m N_i = N$ zu realisieren.

Beispiel: Betrachten wir die Anzahl der Möglichkeiten, N Energiequanten auf m Teilchen zu verteilen. Dies entspricht oben diskutierten Möglichkeiten, den Vektor $(N_1, \dots, N_m)^T$ unter der Bedingung $\sum^m N_i = N$ zu realisieren, allerdings interessieren hier, die Teilchen sind nicht unterscheidbar, nur, welche N_i es gibt und wieviele. Es werden also mehrere solcher Vektoren als eine Makrokonstellation wahrgenommen. Kombinatorisch gesprochen entspricht die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten, N Energiequanten auf m Teilchen zu verteilen, der Anzahl der Möglichkeiten, den Vektor $(N_1, \dots, N_m)^T$ unter der Bedingung $\sum^m N_i = N$ und mit $N_i \leq N_{i+1}$ zu realisieren. Diese ist

$$g(N, m) = \frac{m!}{\prod_{k=0}^N (\#\{N_i : N_i = k\})!} \frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (\text{C.31})$$

Diese Darstellung soll eine Vorstellung davon vermitteln, wie $(N_1, \dots, N_m)^T$ ungefähr aussieht, wenn g groß werden soll. Sie wird in der weiteren Argumentation nicht benötigt.

Vereinbarung C.8. Die Größen $N \in \mathbf{N}$ und davon abhängige Größen sowie Größen, die Summe von Quantenzuständen sind wie E , nehmen abzählbar viele Werte an. Aufgrund der hohen Zahl dieser Werte soll man in den hier relevanten Bereichen von \mathbb{R} mit ihnen wie mit einer dichten Menge rechnen können. Damit sind Ableitungen zwischen solchen Größen sinnvoll definiert. Dichten können als Quantendichten angesehen werden. Hier wird den Quanten eine räumliche Ausdehnung unterstellt, so dass diese Dichten auf natürliche Weise alle Werte eines abgeschlossenen Intervalls $[a, b] \subset \mathbb{R}^+$ annehmen.

Es ist auch möglich, mit Verteilungsdichten anstatt der diskreten Verteilungen zu argumentieren, was man vor Einführung der Quantentheorie auch tat, siehe dazu I. Müllers Aufsatz in [GKW03].

C.6.3 Entropie der inneren Energie und Temperatur

Es seien die Zustände von adiabaten Systemen Ω_i durch die Verteilung der inneren Energie $\kappa_i = E_i = \int_{\Omega_i} e \, dm$ gegeben¹. Dann ist $g_i = g_i(N, E_i)$ die Anzahl der Möglichkeiten, die innere Energie in einem System zu verteilen. Verbinden wir 2 solche Systeme, so dass sie Wärme miteinander tauschen können, ist

$$g(N, E) = \sum_{E_1} g_1(N_1, E_1) g_2(N_2, E - E_1), \quad (\text{C.32})$$

¹Diese Zustände sind nicht abzählbar, wenn man Dichten betrachtet. Nach Bem. C.8 wird die Verteilung von Energiequanten auf Atome betrachtet.

man denke an zwei gasgefüllte Zylinder, welche durch einen wärmeleitenden Kolben verbunden sind, oder einen durch eine wärmeleitende Scheibe in zwei Teilräume geteilten Raum. Die Summe erstreckt sich über alle Werte von E_1 , welche die Bildung von E nicht ausschließen, also alle Zustände mit $E_1 \leq E$.

Der stabilste Zustand des Systems ist der wahrscheinlichste, also der mit den meisten Möglichkeiten seiner Realisierung, also ein Maximum in g unter der Bedingung

$$E = E_1 + E_2 = \text{const} \quad (\text{C.33})$$

wegen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Das bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E_1} g(N, E) &= \frac{\partial g_1(N_1, E_1)}{\partial E_1} g_2 + \frac{\partial g_2(N_2, E_2)}{\partial E_2} g_1 \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \\ &= \frac{\partial g_1(N_1, E_1)}{\partial E_1} g_2 - \frac{\partial g_2(N_2, E_2)}{\partial E_2} g_1 = 0 \\ &\Rightarrow \frac{1}{g_1} \frac{\partial g_1(N_1, E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{g_2} \frac{\partial g_2(N_2, E_2)}{\partial E_2}. \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

Dies kann man schreiben als

$$\frac{\partial(\ln g_1(N_1, E_1))}{\partial E_1} = \frac{\partial(\ln g_2(N_2, E_2))}{\partial E_2}. \quad (\text{C.35})$$

Mit der

Definition C.9. Die *Entropie der inneren Energie* eines Systems ist gegeben durch

$$\begin{aligned} S : \quad \mathbb{N} \times \mathbb{N} &\longrightarrow \mathbb{R} \\ S &:= k_B \ln g(N, E) \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

mit dem oben erklärten g und der Boltzmann-Konstante k_B . Man interpoliert die Abbildung nach Bem. C.8 auf

$$S : \quad \mathbb{R} \times \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}. \quad (\text{C.37})$$

lautet die Gleichgewichtsbedingung zweier Systeme

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (\text{C.38})$$

Die Verbindung mit der Temperatur wird folgendermaßen hergestellt: Die Gleichgewichtsbedingung ist eine Aussage zur wahrscheinlichsten Verteilung der inneren Energie über zwei gekoppelte Systeme. Man weiß, dass diese Gleichgewichtsverteilung bedeutet, dass kein Wärmefluss von einem System ins andere mehr stattfindet, was zur Erfahrungsregel äquivalent ist, dass für zwei Körper im thermodynamischen Gleichgewicht

$$T_1 = T_2 \quad (\text{C.39})$$

gilt.

Definition C.10. Für Systeme ohne Phasenumwandlung, die nur Wärme mit der Umgebung tauschen, definiert man die Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht durch

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (\text{C.40})$$

Man sieht aus (C.28), dass die Entropie eine extensive Größe ist. Bei Betrachtung von Ω mit der Teilchenzahl N als zwei Teilgebiete Ω_1 mit N_1 und Ω_2 mit N_2 Teilchen ist

$$\begin{aligned} S(N, E) &= k_B \ln g(N, E = (E_1, E_2)) = k_B \ln (g_1(N_1, E_1)g_2(N_2, E_2)) \\ &= k_B \ln g_1(N_1, E_1) + k_B \ln g_2(N_2, E_2) = S(N_1, E_1) + S(N_2, E_2). \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

Als extensive Größe existiert nach Definition 2.3 eine *Entropiedichte* mit

$$S(N, E) = \int_{\Omega_i} s \, dm. \quad (\text{C.42})$$

Ein Fluss von Teilchen oder Wärme verlagert die Anzahl der Möglichkeiten, Energie auf Teilchen zu verteilen, und induziert damit einen *Entropiefluss* \mathbf{J}_s .

Bemerkung C.11. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Entropie eines abgeschlossenen Systems Ω maximal:

$$S = \max_{e^*: \int e^* = E} \int_{\Omega_i} \rho s(e^*(\mathbf{x})) d\mathbf{x}, \quad (\text{C.43})$$

d.h. die innere Energie verteilt sich im System so, dass die Entropie maximal wird. Das folgt aus obiger Konstruktion der Entropie als Anzahl der Möglichkeiten, einen makroskopischen Zustand einzunehmen, ließe sich aber auch für eine Temperaturverteilung mittels Betrachtung von Teilsystemen beweisen.

Die Definition der Entropie besagt lediglich, wie wahrscheinlich die Annahme eines Zustandes bezüglich der inneren Energie für ein System ist, sie liefert keine direkten Zusammenhänge zwischen der Entropie und den anderen thermodynamischen Größen. Hier liefert nur Definition (C.10) einen differentiellen Zusammenhang. Es gilt auch umgekehrt

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad (\text{C.44})$$

wenn man E als Funktion der Entropie auffasst.

Bemerkung C.12. Die Beziehung aus der Definition der Temperatur C.10 und obige umgekehrte Beziehung wurden unter der Voraussetzung fehlender Phasenumwandlung und konstanter Zusammensetzung gefunden. Sie sind immer richtig, wenn statt der gesamten inneren Energie die thermische (mikroskopische kinetische), also die Bewegungsenergie der Teilchen, betrachtet wird. Die Entropie der inneren Energie beschreibt die Anzahl der Mikromöglichkeiten, die Bewegungsenergie über die Teilchen zu verteilen, und in dieser Form wird innere Energie auch durch Wärmefluss ausgetauscht (nur wegen der Möglichkeit dieses Austauschs hat diese Energie eine Entropie). Ein Fluss findet statt, solange eine Temperaturdifferenz oder ein Temperaturgefälle da ist. Ob im Innern Energie durch Phasenumwandlungen als Bindungsenergie gebunden wird oder ob auch ein Teilchenaustausch stattfindet, spielt für die Entropie dieser Energie keine Rolle, denn das ändert nichts an der Anzahl von Möglichkeiten, eine Geschwindigkeitsverteilung zu realisieren. Allein die Menge dieser mikroskopischen kinetischen Energie entscheidet. Deshalb sind diese Gleichungen gültig, wenn man nur den thermischen Anteil der Inneren Energie betrachtet. Insbesondere sind sie richtig, wenn das System nur solche innere Energie kennt.

Finden Phasenumwandlungen statt, wird die Gleichung aus der Definition C.10 und ähnliche

Gleichungen nicht mehr erfüllt, wenn man die Bindungsenergien zur inneren zählt, denn diese verändern sich, ohne dass die Entropie sich ändert.

Damit ist z.B. der Einsatz von $\partial s/\partial e = 1/T$ in Gleichung (2.30) ($\frac{\partial F}{\partial T} = -S$) gerechtfertigt, da in dem Falle die Temperatur und damit die mikrokinetische Energie variiert wird.

Gleiches gilt für Gleichung (2.37), denn auch hier ist diese Energie der betrachtete Gegenstand.

Bemerkung C.13. In Verallgemeinerung der Definition der Entropie C.9 der Wärmeenergie ist die *Boltzmann-Entropie* eines Systems mit den Bezeichnungen dieses Abschnitts als

$$S := k_B \ln g(\Omega, \kappa)$$

definiert. Nach Bemerkung C.6 ist sie nicht nur vom System und von der beobachteten Größe abhängig, sondern auch davon, was als eine Beobachtung gewertet wird und was als ein Mikrozustand angesehen wird.

C.6.4 Entropiezunahme

Beim Koppeln zweier Systeme ist die Entropie des gekoppelten Systems nach (C.32)

$$g(N, U) = g_1(N_1, E_1)g_2(N_2, E - E_1), \quad E_1 \text{ so daß } g \longrightarrow \max.$$

Die Entropie der beiden noch nicht gekoppelten Teilsysteme war

$$g((N_1, N_2), (E_{1,0}, E_{2,0})) = g_1(N_1, E_{1,0})g_2(N_2, E - E_{1,0})$$

und ist wegen der Wahl von E_1 als Maximum von g_1g_2 kleiner als nach der Kopplung.

Die Definition der Entropie durch Wahrscheinlichkeiten lässt so auf einfache Weise eine Folgerung zu, welche als zweiter Hauptsatz der Thermodynamik bekannt ist: Ein System strebt immer dem Zustand zu, der durch die meisten Quantenzustände realisiert werden kann, d.h. die Entropie eines System kann in seiner zeitlichen Entwicklung niemals abnehmen (Satz 2).

C.6.5 Der Druck

Für nicht zu große Verformungen ist die Ableitung der elastischen inneren Energiedichte (3.72) nach dem Verschiebungsgradient $\mathbb{F} = \nabla u$ der Spannungstensor:

$$\frac{\partial(\rho e_{el})}{\partial \mathbb{F}} = \frac{\partial(\rho e_{el})}{\partial \mathbb{E}} = \mathbb{T}, \quad (\text{C.45})$$

insbesondere ist die Ableitung die gleiche wie nach dem Verzerrungstensor (siehe Anmerkungen zur Gleichung (3.77)). Dieser Beitrag zur inneren Energiedichte von kristallinen Festkörpern wird durch Verlängerung oder Verkürzung der Gitterbindungen der Atome verursacht, dies bedeutet eine Auslenkung aus dem günstigsten Zustand, welchen die Atome wieder einzunehmen bestrebt sind.

Man findet in der Literatur ([KK89]) die Übertragung der Definition der elastischen Energie wie in der oberen der Gleichungen (3.72) auf einen hydrostatischen Zustand (der Spannungstensor hat die Form $-P \text{Id}_d$). Hierbei wird nicht betrachtet, welches Medium diesem Druck ausgesetzt ist, es wird für ein Gas genauso angenommen, dass die vom Außendruck geleistete Arbeit $p\Delta V$ die innere Energie des Mediums erhöht. Das liefert

$$\mathbb{T} = \frac{\partial(\rho e_{el})}{\partial \mathbb{E}} \quad \text{bzw.} \quad -P = \frac{\partial E}{\partial V}, \quad (\text{C.46})$$

was in der thermodynamischen Literatur oft als Definition des Drucks verwendet wird.

Kritik an der Definition sei hier nicht verschwiegen: Im Gas herrschen keine Bindungsenergien, deren Veränderung die innere Energie beeinflussen könnten. Es fehlt im Unterschied zum Festkörper eine molekulare Interpretation dieses Beitrags zur inneren Energie. Dies wird in der Literatur nur ausnahmsweise kritisiert. In dieser Arbeit werden feste Körper betrachtet, weshalb der Zusammenhang, den die Definition gibt, gilt.

Durch Verkleinerung des Volumens, in dem sich eine Anzahl Gasteilchen bewegen kann, wird die Anzahl der Möglichkeiten, die die Teilchen realisieren können, also g , und damit die Entropie, verändert, namentlich verringert. Die Elastizität eines Gases, hier manifest in der erhöhten Druckkraft während der Kompression, rührt von der Erhöhung der Zahl der Stöße her, bedingt durch die Reduktion der Möglichkeiten der Gasmoleküle, sich zu bewegen ([Mül01], in Abschnitt 4.5). Damit ist die Elastizität des Gases entropischer Natur und nicht energetischer.

Die Unterscheidung entropischer und energetischer Elastizität ist häufig anzutreffen, Spezifizierung elastischer Entropien allerdings selten ([Mül01]), und noch seltener scheint eine genaue Aufspaltung in beide Anteile zu sein, uns ist keine solche Literatur bekannt. Hier kann diesen Fragen nicht weiter nachgegangen werden.

Zur Ermittlung der Ableitung der Entropie nach dem Volumen wird der Gleichgewichtszustand eines adiabatisch abgeschlossenen Gaszylinders betrachtet, der durch einen verschiebbaren, wärmedurchlässigen Kolben in zwei Teilvolumina getrennt ist:

$$\begin{aligned} d_t S &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) S_1 \cdot \begin{pmatrix} d_t E_1 \\ d_t V \end{pmatrix} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) S_2 \cdot \begin{pmatrix} -d_t E \\ -d_t V \end{pmatrix} \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} d_t E_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V} d_t V + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} d_t E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V} d_t V = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal, daher muss dieser Ausdruck 0 sein. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial V} + \frac{\partial S_1}{\partial V} &= -\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial V} - \frac{\partial S_2}{\partial V} \\ \Rightarrow \frac{1}{T_1} \frac{\partial E_1}{\partial V} + \frac{\partial S_1}{\partial V} &= -\frac{1}{T_2} \frac{\partial E_1}{\partial V} - \frac{\partial S_2}{\partial V}. \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

Die Anwendung von $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ setzt voraus, dass die Variation der inneren Energie eine Variation der über die Teilchen zu verteilenden kinetischen Energie bedeutet.

Da im Gleichgewicht in beiden Volumina gleiche Temperatur T und gleicher Druck p herrscht, folgt

$$\begin{aligned} \frac{2}{T} p &= \frac{\partial S_1}{\partial V} + \frac{\partial S_2}{\partial V} \\ \Rightarrow \frac{1}{T} p &= \frac{\partial S_1}{\partial V} = \frac{\partial S_2}{\partial V}. \end{aligned} \quad (\text{C.49})$$

Wäre nämlich $\frac{\partial S_1}{\partial V} \neq \frac{\partial S_2}{\partial V}$, so folgte aus (C.48) Ungleichheit der Temperaturen oder Drücke, im Widerspruch zur Annahme des Gleichgewichts.

Für ideale und Van-der-Waals-Gase berechnet z. B. [Mül01] in Abschnitt 4.2.2 die Entropie

der elastischen Verformung mithilfe der Zustandsgleichung, für erstere $pV = RT$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{1}{T}p = RT \frac{1}{TV} \\ \Rightarrow S &= R \ln V = -R \ln \frac{1}{V} = -R \ln \frac{p}{RT}. \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

Für ein Einstoffsystem gilt nach Gesagtem und mit der Gasgleichung die Relation

$$Td_t S = \partial_t E + P \partial_t V. \quad (\text{C.51})$$

Mit analoger Argumentation berechnet man für einen entropisch elastischen Festkörper statt des Gaszylinders durch gedankliches Schneiden des adiabat isolierten Körpers in zwei Gebiete

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbb{F}} = -\frac{1}{T} \mathbb{T}. \quad (\text{C.52})$$

Die Voraussetzungen zum Übergang zu Gleichung (C.48) müssen dazu erfüllt sein.

Wir wollen annehmen, dass die elastische Energie von Metallen allein zur inneren Energie zählt und die Entropie nicht beeinflusst, weil für einen kristallinen Festkörper nicht zu sehen ist, in welcher Weise die Existenz von Spannungen die Zahl der mikroskopischen Realisierungen eines makroskopischen Zustandes g beeinflusst.

Sprechen wir von elastischer Entropie, bezeichnen wir sie mit s_{elast} . Allerdings werden wir sie nicht berechnen, sondern nur mittels Gleichung (C.52) auf ihre Ableitung zurückgreifen. Mit dieser ist für die freie Energiedichte

$$\frac{\partial f}{\partial(\rho \mathbb{F})} = \mathbb{T} - \frac{\partial T}{\partial \mathbb{F}} s_{elast} - T \left(-\frac{1}{T} \mathbb{T} \right) = 2\mathbb{T}. \quad (\text{C.53})$$

C.6.6 Mischungsentropie und chemisches Potential

In einem Kristallgitter seien N_i Teilchen m verschiedener Stoffe auf die N Gitterplätze zu verteilen. Die Anzahl der Möglichkeiten, wie dies vonstatten gehen kann, beträgt, siehe [PE92] Kapitel 1.3, und [Mül01], Kapitel 4.4,

$$g(\mathbf{N}) = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (\text{C.54})$$

Mit der Stirlingschen Formel $\ln N! = N \ln(N) - N$ ist

$$S_2 = k \ln \left(\frac{N!}{\prod_i N_i!} \right) = k \left(N \ln(N) - N - \sum_i (N_i \ln(N_i) + N_i) \right). \quad (\text{C.55})$$

Vor der Vermischung, alle Stoffe liegen hier in Reinform vor, gibt es nur einen einzigen mögliche Zustand. Mit $S_1 = k(\ln(1)) = 0$ ist

$$\Delta S_{\text{mix}} := S_2 - S_1 = k \left(N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) \right) \quad (\text{C.56})$$

und durch Betrachtung eines Volumens der Größe 1

$$\rho \Delta s_{\text{mix}} = k_B \left(n \ln(n) - \sum_i n_i \ln(n_i) \right). \quad (\text{C.57})$$

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \Delta S_{\text{mix}} \\ = k_B \frac{\partial}{\partial N_i} \left(N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) \right) &= k_B (1 + \ln(N) - 1 - \ln(N_i) = \ln(N) - \ln(X_i N)) \\ &= -k_B \ln(X_i) \end{aligned} \quad (\text{C.58})$$

oder auch

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \rho \Delta s_{\text{mix}} = k_B (\ln n - \ln(n_i)). \quad (\text{C.59})$$

Die freie Energie des Systems vor dem Mischen ist mit den molaren Energien g_i^n der Reinstoffe mit einer linearen Mischungsregel nach 2.1.4

$$F = \sum_i N_i g_i^n (= \sum_i c_i g_i). \quad (\text{C.60})$$

Die g_i^n sind Funktionen der Temperatur und des Drucks. Ist dem System der Austausch chemischer Stoffe mit der Umgebung verwehrt, so ist seine freie Energie dadurch gegeben, dass die Mischungsentropie zur Entropie hinzukommt, denn keins der Argumente aus Abschnitt 2.2.1 büßt seine Gültigkeit ein. Nach der Mischung ist demnach

$$F_{\text{mix}} = \sum_i N_i g_i^n - k_B T \left(N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) \right). \quad (\text{C.61})$$

Mit dieser Darstellung der freien Energie wird das chemische Potential nach der Definition (2.33)

$$\mu(T, V, N_i) := \frac{\partial F}{\partial N_i} = g_i^n + k_B T \ln(X_i) \quad (\text{C.62})$$

berechnet. Das chemische Potential ist demnach eine intensive Größe.

Es muss der Zusammenhang (2.37)

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{1}{T} \mu_i \quad (\text{C.63})$$

gelten. Mit in Mischungsentropie und restliche Entropie gemäß $S = \tilde{S} + S_{\text{mix}}$ geteilte Entropie muss

$$\frac{\partial(\tilde{S} + S_{\text{mix}})}{\partial N_i} = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial N_i} - k_B \ln(X_i) = -\frac{1}{T} (g_i^n + k_B T \ln(X_i)) \quad (\text{C.64})$$

gelten, also

$$\frac{\partial(S - S_{\text{mix}})}{\partial N_i} = -\frac{1}{T} g_i^n. \quad (\text{C.65})$$

Bemerkung C.14. Der hier verwendete Ausdruck für die Funktion der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten $g(\mathbf{N})$ basiert auf einer Mischung, in der Atome einer Komponente die der anderen ersetzen (substitutionelle Lösung, substitutionelles Kristallgitter). Ordnet sich der gelöste Stoff in den Räumen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels an, hat die Funktion dennoch solche Form. Dies wird offensichtlich, wenn man eine solche Mischung statt als Mischung zwischen Stoff und Lösemittel als Mischung zwischen gelöstem Stoff und Leerstellen im Lösemittel ansieht.

D.7 Funktionalableitungen

Definition D.15. [Heu04] X und Y seien Banachräume. Die Funktion $f : D \subset X \rightarrow Y$, D offen, heißt *differenzierbar* in $x \in D$, wenn es eine stetige lineare Abbildung $A : X \rightarrow Y$ gibt, so dass für alle $x + h$ aus einer ε -Umgebung von x eine Darstellung

$$f(x + h) = f(x) + Ah + r(h) \quad \text{mit} \quad \lim_{h \rightarrow 0} \frac{r(h)}{\|h\|} = 0 \quad (\text{D.66})$$

möglich ist.

Die stetige lineare Abbildung von X nach Y $A \in \mathcal{L}(X, Y)$ wird *Frechet'sche* Ableitung von f an der Stelle x genannt und mit

$$Df \quad \text{oder} \quad f' \quad (\text{D.67})$$

bezeichnet.

Definition D.16. Sei X ein Banachraum und $P : D \subset X \rightarrow \mathbb{R}$ ein Funktional, D offen. Dann heißt für $v \in X$, $s \in \mathbb{R}$ seine Ableitung $\frac{\delta P}{\delta x} \in X'$, definiert durch

$$\begin{aligned} \frac{\delta P}{\delta x} : D \subset X &\rightarrow \mathbb{R} \\ \left\langle \frac{\delta P}{\delta x}(x), v \right\rangle_{X', X} &= \frac{\partial}{\partial s} P(x + s \cdot v) \Big|_{s=0} \end{aligned} \quad (\text{D.68})$$

die *Gateaux*-Ableitung von P in x in Richtung v . Existieren in x die Gateaux-Ableitungen in alle Richtungen v , heißt P Gateaux-differenzierbar.

Mit seiner Gateaux-Ableitung hat ein Funktional die Darstellung

$$P(x + s \cdot v) = P(x) + s \left\langle \frac{\delta P}{\delta x}, v \right\rangle_{X', X} + r(v). \quad (\text{D.69})$$

Bemerkung D.17. Die Existenz stetiger Gateaux-Ableitungen für alle v einer ε -Umgebung bedeutet die Frechet-Differenzierbarkeit des Funktionals. Im Rahmen dieser Arbeit werden Gateaux-Ableitungen formal berechnet, ohne dass die Richtung v spezifiziert und damit eingeschränkt wird. Dies bedeutet bei Stetigkeit die Frechet-Differenzierbarkeit, und dass die Ableitung auch Frechet-Ableitung ist.

Man verallgemeinert auf folgende verbreitete Schreibweise für Funktionale auf mehr als einer Funktion:

Sei X ein Raum von Funktionen $\psi : (\Omega \subset \mathbb{R}^d) \times [t_0, t_1] \rightarrow \mathbb{R}$, und auf X^N sei ein Funktional

$$\begin{aligned} P : D \subset X^N &\rightarrow \mathbb{R} \\ \text{oder} \quad P : \{ \Psi : \Omega \times [t_0, t_1] &\rightarrow \mathbb{R}^N \} \rightarrow \mathbb{R} \end{aligned} \quad (\text{D.70})$$

definiert. Die Ableitungen

$$\left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \varphi \right\rangle = \frac{\partial}{\partial s} P(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) \Big|_{s=0} \quad (\text{D.71})$$

sehen wir bei Stetigkeit als Frechet-Ableitungen an. Nach der Definition D.16 ist $v \in X^N$, hier wird als Testfunktion die vektorwertige Funktion $\varphi \mathbf{e}_i : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^N$ verwendet, bei der also

alle Komponenten außer der i -ten verschwinden und die i -te gleich beliebigem $\varphi : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ ist. Diese Ableitung ist also die Frechet-Ableitung nach dem i -ten Argument des Funktionals. Mit $f : \{\Psi : \Omega \times [t_0, t_1] \rightarrow \mathbb{R}^N\} \rightarrow \mathbb{R}$ als Dichtefunktion von P ist

$$\left\langle \frac{\delta P}{\delta \Psi_i}, \varphi \right\rangle = \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp } \varphi} f(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0}. \quad (\text{D.72})$$

Für eine von Ψ abhängige, von $\nabla \Psi$ unabhängige Dichte gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp } \varphi} f(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0} &= \int_{\text{supp } \varphi} \frac{\partial}{\partial s} f(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0} \\ &= \int_{\text{supp } \varphi} \frac{\partial}{\partial \psi_i} f(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i) \varphi dx \Big|_{s=0}, \end{aligned} \quad (\text{D.73})$$

also nach (D.72)

$$\frac{\delta P}{\delta \Psi_i} = \frac{\partial}{\partial \psi_i} f(\Psi). \quad (\text{D.74})$$

Für eine von $\nabla \Psi$ abhängige Dichte $f(\nabla \Psi)$ gilt ganz ähnlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s} \int_{\text{supp } \varphi} f(\nabla(\Psi + s \cdot \varphi \mathbf{e}_i)) dx \Big|_{s=0} &= \int_{\text{supp } \varphi} \frac{\partial}{\partial s} f(\nabla \Psi + s \cdot \nabla(\varphi \mathbf{e}_i)) dx \Big|_{s=0} \\ &= \int_{\text{supp } \varphi} \frac{\partial}{\partial \nabla \psi_i} f(\nabla \Psi + s \cdot \nabla(\varphi \delta_i)) \cdot \nabla(\varphi \mathbf{e}_i) dx \Big|_{s=0}, \end{aligned} \quad (\text{D.75})$$

wobei

$$\frac{\partial}{\partial \nabla \psi_i} = \left(\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \right)} \right)_i$$

zu lesen ist. Mit partieller Differentiation erhält man unter entsprechenden Voraussetzungen und da φ kompakten Träger hat

$$= - \int_{\text{supp } \varphi} \nabla \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \nabla \psi_i} f(\nabla \Psi + s \cdot \nabla(\varphi \mathbf{e}_i)) \right) \varphi \delta_i dx \Big|_{s=0}, \quad (\text{D.76})$$

insgesamt also

$$\frac{\delta P}{\delta \Psi_i}(\nabla \Psi) = - \nabla \cdot \left(\frac{\partial}{\partial (\nabla \psi_i)} f(\Psi) \right). \quad (\text{D.77})$$

E.8 Thermodynamik in der Nähe des Gleichgewichtes nach Emmerich

In diesem Abschnitt soll ein üblicher, z.B. in [Emm03] beschrittener, auf anderen Postulaten fußender Weg zur Begründung der Onsager-Relationen beschrieben werden.

Genau wie in Kapitel 3 betrachten wir ein System, welches aus den $n + m$ Variablen (Φ, Ψ)

mit den Dichten $(\varphi, \psi) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{(n+m)}$ besteht. Die $\varphi : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ seien konservierte Variablen wie z.B. Konzentrationen, die $\psi : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^m$ nicht konservierte wie z.B. Phasenzustände. Auf diesem System sei das thermodynamische Potential $P(\varphi, \psi)$ definiert. Es gelte die Vereinbarung 3.1.

E.8.1 Systeme von konservierten Variablen

Da die Größen φ_i erhaltend sind, gilt für jede (bei Quellenfreiheit) die Erhaltungsgleichung (3.2)

$$\dot{\varphi}_i = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i \quad \forall i.$$

Betrachten wir zuerst das Potential des nur von extensiven Variablen abhängigen Systems

$$P(\varphi) = \int_{\Omega} p(\varphi) dx \quad (\text{E.78})$$

mit den Dichten φ der extensiven Variablen Φ . Der von den Funktionalableitungen $\frac{\delta P}{\delta \varphi_j} =: X_j$ gebildete Gradient

$$\nabla_{\varphi} P(\varphi) =: \mathbf{X} \quad (\text{E.79})$$

existiere.

Fluss und Erhaltungsgleichung des Potentials

Mit den Flüssen J_i erhält man mittels Betrachtung des Integrals über ein Flächenstück² A

$$\int_A J_p d\mathbf{a} = \int_A \sum_i \left(\frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \right) J_i d\mathbf{a} \quad (\text{E.80})$$

die Darstellung

$$J_p := \sum_i \left(\frac{\delta P}{\delta \varphi_i} J_i \right) \quad (\text{E.81})$$

für den Fluss der Potentialdichte p . Für das Potential soll eine Kontinuitätsgleichung mit einer Quelle \dot{p}_q gelten:

$$\dot{p}_q = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot J_p,$$

diese erhält die Form

$$\begin{aligned} &= \sum_i \left(\frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \nabla \cdot \frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \cdot J_i + \frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \nabla \cdot J_i \right) \\ &= \sum_i \nabla \cdot \frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \cdot J_i. \end{aligned} \quad (\text{E.82})$$

Dieser Zusammenhang erlaubt es zu prüfen, ob Produktion eines thermodynamischen Potentials angenommen werden muss.

²Diese Identität hat den Charakter eines Postulates. Sie ist plausibel deshalb, weil so der Fluss der Entropie an den Fluss ihrer Urbildgrößen φ gebunden ist. Gilt $p(\varphi) = p(\bar{\varphi}) + \frac{\delta P}{\delta \varphi}(\varphi - \bar{\varphi}) + \dots$ (Differenzierbarkeit einer Größe P nach φ), so ist die Menge ΔP , welche das Flächenstück A in einem Zeitintervall durchwandert, genauso an die Menge der Größe φ gebunden. Der Fluss einer Größe p ist durch $\int \int_A J_p d\mathbf{a} d\tau = \Delta p$ gegeben, unter den nötigen Voraussetzungen bedeutet dies $J_p \cdot \mathbf{n} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left(\lim_{|A| \rightarrow 0} \frac{1}{|A|} \Delta p \right) = \lim \dots \left(\dots \frac{\delta P}{\delta \varphi} \Delta \varphi \right) = \frac{\delta P}{\delta \varphi} J_{\varphi}$.

Fluss und Erhaltungsgleichungen der Größen

Der Fluss \mathbf{J}_k soll eine Funktion der Funktionalableitungen von P und deren räumlicher Gradienten sein:

$$\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k(\mathbf{X}, \nabla \mathbf{X}). \quad (\text{E.83})$$

Dieser Zusammenhang zwischen thermodynamischen Kräften und Fluss ist reines Postulat, wohingegen die ersten beiden Punkte der Vereinbarung 3.2 plausible Kriterien dafür sind, was als ein *System* betrachtet werden kann.

Unter Hinzuziehung der Tatsache, dass das System nahe am Gleichgewicht ist und dort $\mathbf{J}_i = 0$ für alle i gilt, werden die Flüsse um $\mathbf{J}_k = 0$ als Potenzreihe von $\frac{\delta P}{\delta \varphi_i}$ und $\nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_i}$ entwickelt, die Nähe zum Gleichgewichtszustand rechtfertigt die Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung, weshalb der Fluss als linear in $\frac{\delta P}{\delta \varphi_i}$ und $\nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_i}$ angesehen werden kann.

Ferner sollen bei verschwindenden räumlichen Gradienten $\nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_i}$ die Flüsse ebenfalls verschwinden - dies ist hier ein physikalisch plausibles Postulat.

Plausibel ist es aus folgendem Grund: Eine konservierte Größe kann sich nicht nur lokal verändern, sie ändert sich durch ihre Bewegung. Ihr Wachstum an einem Raumpunkt ist immer durch Fließen mit ihrer Abnahme anderswo verbunden, nur darum ist die Betrachtung von Flüssen sinnvoll.

Angenommen, es wäre $J_k = J_k(F, \nabla F)$ mit tatsächlicher Abhängigkeit von einem F_i , also in einer Reihenentwicklung um 0 $J_k = \sum_n a_n \mathbf{x}_n(F_i) F_i^n$ mit irgendwelchen Vektorfunktionen x_n .

Betrachten wir ein Gebiet Ω ohne Flüsse über den Rand. Die P bestimmenden Größen φ seien konstant auf Ω und mit ihr die Potentialdichte p . Seien φ und p so, dass $\frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \neq 0$. Damit wäre $J_k \neq 0$ auf ganz Ω , also auch auf dem Rand. Die Annahme obiger Abhängigkeit erlaubt also nicht die Modellierung einfachster Situationen.

Das heißt

$$J_k = \pm \sum L_{ik} \nabla X_i. \quad (\text{E.84})$$

Dies ist eine Onsager-Beziehung wie die zweite Gleichung von (3.18). Durch Einsetzen in (3.2) erhält man

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \pm \text{div} \cdot \sum L_{ik} \nabla F_i = \pm \text{div} \cdot \sum L_{ij} \nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_j} \quad (\text{E.85})$$

Aus (E.82) folgert man, dass die Matrix der L_{ik} positiv definit oder semidefint sein muss, und dass $J_k = + \sum L_{ik} \nabla F_i$ gilt, wenn das Potential P einem Maximum zustreben soll und $J_k = - \sum L_{ik} \nabla F_i$, falls P sich auf ein Minimum zubewegen soll, diese Berechnung ist im Abschnitt über die Mobilitätsmatrix 3.3.1 durchgeführt.

E.8.2 Systeme von extensiven und intensiven Variablen

Die Betrachtung eines Systems aus den l Variablen (Φ, Ψ) mit den m konservierten Variablen Φ und den $l - m$ nicht konservierten Variablen Ψ , auf denen das thermodynamische Potential $P(\Phi, \Psi)$ definiert ist, verläuft zu Beginn analog. Sei wieder die Existenz der Funktionalableitungen von P vorausgesetzt:

$$\nabla_{\varphi, \psi} P(\varphi, \psi) = (\nabla_{\varphi} P, \nabla_{\psi} P) =: (\mathbf{X}, \mathbf{Y}) \quad (\text{E.86})$$

Der Fluss jeder konservierten Komponente wird wie eben in einer Reihe entwickelt. Aus gleichen Gründen wie oben sind nur die Summanden ∇X_i und ∇Y_i interessant, die Argumente

für die Nichtberücksichtigung von $\frac{\delta P}{\delta \psi_i}$ in den Flüssen sind die gleichen wie für $\frac{\delta P}{\delta \psi_i}$ im vorherigen Abschnitt:

$$J_k = \pm \sum_{i=1}^m L_{ik} \nabla X_i \pm \sum_{i=m}^l L_{ik} \nabla Y_i, \quad k = 1 \dots m. \quad (\text{E.87})$$

Mit der Erhaltungsgleichung (3.2) liefert das für die konservierten Größen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} &= \pm \operatorname{div} \sum_{i=1}^m L_{ik} \nabla X_i \pm \operatorname{div} \sum_{i=m}^l L_{ik} \nabla Y_i \\ &= \pm \operatorname{div} \sum_{i=1}^m L_{ik} \cdot \nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_j} \pm \operatorname{div} \sum_{i=m}^l L_{ik} \nabla \frac{\delta P}{\delta \psi_j}, \quad k = 1 \dots m. \end{aligned} \quad (\text{E.88})$$

Für die nicht konservierten Größen gilt die Erhaltungsgleichung (3.1) statt (3.2). In [Emm03] wird diese Gültigkeit nicht erwähnt und keine Bestimmung von Flüssen und Quellen vorgenommen. Den Fluss für eine nichtkonservierte Größe kann man ebenso definieren wie für eine konservierte. Allerdings ist er ohne Bilanzgleichung nicht nützlich³. Man gewinnt Entwicklungsgleichungen folgendermaßen ([Emm03]): Die Minima (für die Entropie die Maxima) des thermodynamischen Potentials werden nach Vereinbarung 3.1 als stabiler Zustand des Systems angesehen. Da der Gleichgewichtszustand Extremum von P ist, müssen für die Funktionalableitungen des Potentials die Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{\delta P}{\delta \varphi_j} = 0 \quad (\text{E.89})$$

gelten, gleiches gilt für ψ . Abseits des Gleichgewichtszustandes soll ψ Kräfte erfahren, die zum Gleichgewichtszustand hin führen.

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} \sim \pm \frac{\delta P}{\delta \psi_j} \quad (\text{E.90})$$

Das Plus gilt, falls die Maxima von P Gleichgewichtszustände sind, das Minus, falls es die Minima sind. Dieser heuristische Zusammenhang gilt für die Wirkung einer nichtkonservierten Größe auf ihresgleichen, er hat wieder den Charakter eines Postulats.⁴

In [Emm03] wird weiter der Zusammenhang

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} \sim \pm \nabla^2 \frac{\delta P}{\delta \varphi_j} \quad (\text{E.92})$$

postuliert.

Die Entwicklungsgleichungen eines Systems aus den l Variablen (Φ, Ψ) mit den m konservierten Variablen Φ und den $l - m$ nicht konservierten Variablen Ψ nehmen schließlich die

³ Emmerich [Emm03, S.35 unten] sagt, diese Flüsse können nicht formuliert werden.

⁴ Auch im Beisein nicht konservierter Größen kann der Fluss des Potentials sinnvoll definiert werden und ist hier

$$J_P = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\delta P}{\delta \varphi_i} J_i \right) + \sum_{i=m}^l \left(\frac{\delta P}{\delta \psi_i} J_i \right) = \sum_{i=1}^m F_i J_i + \sum_{i=m}^l G_i J_i. \quad (\text{E.91})$$

Ob eine Erhaltungsgleichung analog zu (E.82) gilt, bleibt in Ermangelung einer Definition von Flüssen unklar.

Gestalt

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} = \pm \operatorname{div} \sum_{i=1}^m L_{ik} \nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \pm \operatorname{div} \sum_{j=m}^l L_{jk} \nabla \frac{\delta P}{\delta \psi_j}, \quad k = 1 \dots m \quad (\text{E.93})$$

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \pm \operatorname{div} \sum_{i=1}^m L_{in} \nabla \frac{\delta P}{\delta \varphi_i} \pm \sum_{j=m}^l L_{jn} \frac{\delta P}{\delta \psi_j}, \quad n = m \dots l \quad (\text{E.94})$$

an. Es wird nicht formuliert, dass die erste Summe der zweiten Gleichung für Flüsse steht und die zweite für Quellen.

Man bemerke ferner, dass die zweite Gleichung eine Abhängigkeit vom Gradienten $\nabla \frac{\delta P}{\delta \psi_j}$ ausschließt. Flüsse der nichtkonservierten Größen hängen damit nicht vom eigenen Gradienten ab. Das Modell ist damit eingeschränkt und für einige physikalische Probleme nicht brauchbar, z.B. Reaktions-Diffusions-Gleichungen – warum sollen Reaktionsprodukte nicht ihrem eigenen Konzentrationsgefälle nach fließen? Man hat also trotz willkürlicher Auswahl von Postulaten ein eingeschränktes Modell konstruiert.

Literaturverzeichnis

- [AA94] ALTENBACH, Johannes ; ALTENBACH, Holm: *Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Teubner, 1994
- [ADF⁺08a] ACHT, C. ; DALGIC, M. ; FRERICHS, F. ; HUNKEL, M. ; IRRETIER, A. ; LÜBBEN, Th. ; SURM, H.: Material properties for simulation through hardening of SAE 52100 components - part 1. In: *Journal of Heat Treatment and Materials* 63 (2008), Nr. 5, S. 234–244
- [ADF⁺08b] ACHT, C. ; DALGIC, M. ; FRERICHS, F. ; HUNKEL, M. ; IRRETIER, A. ; LÜBBEN, Th. ; SURM, H.: Material properties for simulation through hardening of SAE 52100 components - part 2. In: *Journal of Heat Treatment and Materials* 63 (2008), Nr. 6, S. 362–371
- [Alm99] ALMGREN, Robert F.: Second order phase-field asymptotics for unequal conductivities. In: *SIAM Journal of applied Mathematics* 59 (1999), Nr. 6
- [Alt09] ALTROGGE, Inga: *Optimization of the probe placement for radiofrequency ablation*, Diss., 2009. – Online-Ressource
- [AMW00] ANDERSON, D. M. ; MCFADDEN, G. B. ; WHEELER, A. A.: A phase-field model of solidification with convection. In: *Phys. D* 135 (2000), Nr. 1-2, S. 175–194. – ISSN 0167–2789
- [Aut03] AUTORENKOLLEKTIV: Arbeits – und Ergebnisbericht 2001 - 2003 / SFB 570, Universität Bremen, FB. Produktionstechnik, FB Mathematik, FB Physik. 2003 (02-13). – Forschungsbericht
- [Ber05] BERTRAM, Albrecht: *Elasticity and plasticity of large deformations*. Springer, 2005
- [BJP04] BURMAN, E. ; JACOT, A. ; PICASSO, M.: Adaptive finite elements with high aspect ratio for the computation of coalescence using a phase-field model. In: *J. Comput. Phys.* 195 (2004), Nr. 1, S. 153–174. – ISSN 0021–9991
- [Bra97] BRAESS, Dietrich: *Finite Elemente. Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*. Berlin : Springer, 1997. – 317 S
- [BS96] BROKATE, Martin ; SPREKELS, Jurgen: *Hysteresis and Phase Transitions*. Springer, 1996

- [Bur65] BURKE, James: *The kinetics of phase transformations in metals*. Oxford : Pergamon P., 1965. – 8, 226 S
- [CC98] CAGINALP, Gunduz ; CHEN, Xinfu: Convergence of the phase field model to its sharp interface limits. In: *European Journal of Applied Mathematics* 9 (1998), S. 417–445
- [Chr75] CHRISTIAN, J. W.: *The theory of transformations in metals and alloys : an advanced textbook in physical metallurgy / J. W. Christian*. Pt. 1: *Equilibrium and general kinetic theory*. 2. ed. Oxford [u.a.] : Pergamon Press, 1975
- [Cia88] CIARLET, Philippe G.: *Mathematical elasticity. Volume I: Three-dimensional elasticity*. Studies in Mathematics and its Applications, 20. Amsterdam etc.: North- Holland, 1988
- [DB94] DEUFLHARD, Peter ; BORNEMANN, Folkmar A.: *Numerische Mathematik II*. de Gruyter, 1994
- [DD70] DOUGLAS, Jr. ; DUPONT, Todd: Galerkin Methods for Parabolic Equations. In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 7 (1970), Nr. 4, S. 575–626. – ISSN 00361429
- [DD95] DECKELNICK, Klaus ; DZIUK, Gerhard: Convergence of a finite element method for non-parametric mean curvature flow. In: *Numerische Mathematik* (1995). – ISSN 0945–3245
- [DD00] DECKELNICK, K. ; DZIUK, G.: A fully discrete numerical scheme for weighted mean curvature flow. In: *Technical Report* (2000), Nr. 30
- [Emm03] EMMERICH, Heike: *The diffuse interface approach in materials science : thermodynamic concepts and applications of phase-field models*. Berlin [u.a.] : Springer, 2003. – ISBN 3540004165
- [FG99] FRIED, Eliot ; GURTIN, Morton E.: Coherent Solid-State Phase Transitions with Atomic Diffusion: A Thermomechanical Treatment. In: *Journal of statistical physics* (1999). – ISSN 1572–9613
- [FG78] FRIED, Eliot ; GRACH, German: An Order-Parameter-Based Theory as a Regularization of a Sharp-Interface Theory for Solid-Solid Phase Transitions. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 138 (1997,8), Nr. 4, S. 355–404. – ISSN 00039527 ;
- [Fri99] FRIED, Michael: *Niveauflächen zur Berechnung zweidimensionaler Dendrite*, Universität Freiburg, Mathematische Fakultät, Diss., 1999. – Online-Ressource
- [GEK08] GARCKE, Harald ; ECK, Christof ; KNABNER, Peter: *Mathematische Modellierung*. Berlin [u.a.] : Springer, 2008. – ISBN 978–3–540–74967–7
- [GKW03] GREVEN, Andreas ; KELLER, Gerhard ; WARNECKE, Gerald: *Entropy*. Princeton University Press, 2003. – ISBN 0–691–11338–6

- [GM84] DE GROOT, S. R. ; MAZUR, P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. Courier Dover Publications, 1984
- [GNS98] GARCKE, Harald ; NESTLER, Britta ; STOTH, Barbara: On Anisotropic Order Parameter Models for Multi-Phase Systems and their Sharp Interface Limits. In: *Physica D* 115 (1998), S. 87–108
- [GNS99] GARCKE, Harald ; NESTLER, Britta ; STOTH, Barbara: A Multiphase Field Concept: Numerical Simulations of Moving Phase Boundaries and Multiple Junctions. In: *SIAM Journal on Applied Mathematics* 60 (1999), Nr. 1, S. 295–315. – ISSN 00361399
- [GNS05] GARCKE, H. ; NESTLER, B. ; STINNER, B.: Multicomponent Alloy Solidification: Phase-Field Modelling and Simulations. In: *Phys. Reviews E* 71 (2005), Nr. 4
- [GNS07] GARCKE, Harald ; NÜRNBERG, Robert ; STYLES, Vanessa: Stress- and diffusion-induced interface motion: Modelling and numerical simulations. In: *European Journal of Applied Mathematics* 18 (2007), Nr. 06, S. 631–657
- [Gri06] GRIESE, Roland: Infinite-Dimensional Optimization. (2006). – Lecture Note, Bremen
- [Heu04] HEUSER, Harro: *Lehrbuch der Analysis Teil 2*. 13., durchges. Aufl. Stuttgart [u.a.] : Teubner, 2004. – ISBN 3519622327 und 978-3-519-62232-1
- [Hö96] HÖMBERG, D.: A numerical simulation of the Jominy end-quench test. In: *Acta mater.* 11 (1996), S. 4375–4385
- [KK89] KITTEL, Charles ; KRÖMER, Herbert: *Physik der Wärme*. Oldenbourg, 1989
- [KR98] KARMA, Alain ; RAPPEL, Wouter-Jan: Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. In: *Physical Review* 57 (1998), Nr. 4
- [LL51] LANDAU, L.D. ; LIVSHITZ, E.M: *Statistical Physics*. Butterworth Heinemann, 1951
- [LMD86a] LEBLOND, J. B. ; MOTTET, G. ; DEVAUX, J. C.: A theoretical and numerical approach to the plastic behaviour of steels during phase transformations –I. Derivation of general relations. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 34 (1986), Nr. 4, S. 395 – 409. – ISSN 0022–5096
- [LMD86b] LEBLOND, J. B. ; MOTTET, G. ; DEVAUX, J. C.: A theoretical and numerical approach to the plastic behaviour of steels during phase transformations –II. Study of classical plasticity for ideal-plastic phases. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 34 (1986), Nr. 4, S. 411 – 432. – ISSN 0022–5096
- [Mü05] MÜLLER, Rüdiger: *Numerische Simulation dendritischen Kristallwachstums*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2005
- [Mül01] MÜLLER, Ingo: *Grundzüge der Thermodynamik: mit historischen Anmerkungen*. 3. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2001. – ISBN 3540422102

- [Nar06] NARIMANYAN, Arsen: *Stefan-Signorini moving boundary problem arisen from thermal plasma cutting: mathematical modelling, analysis and numerical solution*, Universität Bremen, Diss., 2006
- [NGS05] NESTLER, Britta ; GARCKE, Harald ; STINNER, Björn: Multicomponent alloy solidification: Phase-field modeling and simulations. In: *Phys. Rev. E* 71 (2005), Apr, Nr. 4, S. 041609
- [Ons31a] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), Feb, Nr. 4, S. 405–426
- [Ons31b] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), Dec, Nr. 12, S. 2265–2279
- [Pal98] PALMOV, Vladimir A.: *Vibrations of elasto-plastic bodies*. Springer, 1998
- [PE92] PORTER, David A. ; EASTERLING, Kenneth E.: *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, 1992
- [PF90] PENROSE, O. ; FIFE, P. C.: Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetics of phase transitions. In: *Phys. D* 43 (1990), Nr. 1, S. 44–62. – ISSN 0167–2789
- [PF93] PENROSE, Oliver ; FIFE, Paul C.: On the relation between the standard phase-field model and a thermodynamically consistent phase-field model. In: *Phys. D* 69 (1993), Nr. 1-2, S. 107–113. – ISSN 0167–2789
- [PSSB01] PARISER, G. ; SCHAFFNIT, P. ; STEINBACH, I. ; BLECK, W.: Simulation of the $\gamma - \alpha$ -transformation using the phase-field method. In: *Steel research* 72 (2001), Nr. 9, S. 354–360. – ISSN 0177–4832
- [Rei76] REIF., F.: *Grundlagen der physikalischen Statistik und der Physik der Wärme*. Berlin [u.a.] : de Gruyter, 1976. – ISBN 3110041030
- [Reu29] REUSS, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. In: *ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929), Nr. 1, S. 49–58
- [Ric83] RICHTER, F.: *Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeit*. Bd. 10. Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1983. – nicht mehr erhältlich, Zugang über den Sonderforschungsbereich 570. – ISBN 3–514–00294–0
- [SA06] STEINBACH, I. ; APEL, M.: Multi phase field model for solid state transformation with elastic strain. In: *Physica D* 217 (2006), S. 153–160
- [Sch84] SCHILLING, Heinz: *Wärme und Energie*. Lizenzausg. Thun [u.a.] : Deutsch, 1984. – 327 S. – ISBN 3871446882
- [SPN⁺96] STEINBACH, I. ; PEZZOLLA, F. ; NESTLER, B. ; SEESSELBERG, M. ; PRIELER, R. ; SCHMITZ, G. J. ; REZENDEB, J. L. L.: A phase field concept for multiphase systems. In: *Physica D* 94 (1996), Nr. 3, S. 135–147

- [SS05] SCHMIDT, A. ; SIEBERT, K.G.: *Design of Adaptive Finite Element Software - The Finite Element Toolox ALBERTA*. Springer, 2005 (Lecture Notes in Computational Science and Engineering 42)
- [Sti06] STINNER, Björn: *Derivation and analysis of a phase field model for alloy solidification*, Universität Regensburg, Naturwissenschaftliche Fakultät I - Mathematik, Diss., 2006. – Online-Ressource
- [TNDS98] TIADEN, J. ; NESTLER, B. ; DIEPERS, H. J. ; STEINBACH, I.: The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion. In: *Physica D* 115 (1998), Nr. 1-2, S. 73–86. – ISSN 01672789
- [TS03] TALEB, Lakhdar ; SIDOROFF, François: A micromechanical modeling of the Greenwood-Johnson mechanism in transformation induced plasticity. In: *International Journal of Plasticity* 19 (2003), Nr. 10, S. 1821 – 1842. – ISSN 0749–6419
- [Ver94] VERFÜRTH, R.: A Posteriori Error Estimates for Nonlinear Problems. Finite Element Discretizations of Parabolic Equations. In: *Mathematics of Computation* 62 (1994)
- [WBB⁺95] WHEELER, N.A. ; BOETTINGER, W.J. ; BRAUN, R.J. ; MCFADDEN, G.B. ; MURRAY, B.T.: Recent developments in phase-field models of solidification. In: *Advances in Space Research* 16, Microgravity Sciences: Results (1995), Nr. 7, S. 163– 172. – ISSN 02731177;
- [WBBD00] WOLFF, M. ; BÖHM, M. ; BÄNSCH, E. ; DAVIS, D.: Modellierung der Abkühlung von Stahlbrammen / Universität Bremen, Berichte aus der Technomathematik. 2000 (00-07). – Forschungsbericht
- [WBBL07] WOLFF, M. ; BOETTCHER, S. ; BÖHM, M. ; LORESCH, I.: Vergleichende Bewertung von makroskopischen Modellen für die austenitisch-perlitische Phasenumwandlung im STahl 100Cr6 / Universität Bremen, Berichte aus der Technomathematik. 2007. – Forschungsbericht
- [WBD⁺07] WOLFF, M. ; BÖHM, M. ; DALGIC, M. ; LÖWISCH, G. ; RATH, J.: Validation of a TRIP model with backstress for the pearlitic transformation of the steel 100Cr6 under step-wise loads. In: *Computational Materials Sciences* 39 (2007), S. 49–54
- [WBDH08] WOLFF, M. ; BÖHM, M. ; DALGIC, M. ; HÜSSLER, I.: Evaluation of models for TRIP and stress-dependend transformation behaviour for the martensitic transformation of the steel 100Cr6. In: *Computational Materials Sciences* 43 (2008), S. 108 – 114
- [Wol02] WOLFF, M.: Kontinuumsmechanische Modellierung des Materialverhaltens von Stahl unter Berücksichtigung von Phasenumwandlungen / Universität Bremen, Berichte aus der Technomathematik. 2002 (02-13). – Forschungsbericht
- [WSW⁺93] WANG, S.-L. ; SEKERKA, R.F. ; WHEELER, A.A. ; MURRAY, B.T. ; CORIELL, S.R. ; BRAUN, R.J. ; MCFADDEN, G.B.: Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. In: *Physica D* 69 (1993), Nr. 1-2, S. 189–200. – ISSN 01672789

- [Zei97] ZEIDLER, Eberhard: *Nonlinear functional analysis and its applications: Applications to mathematical physics*. Corr., 2. print. New York, NY [u.a.] : Springer, 1997. – XXIII, 993 S ; 25 cm : graph. Darst. – ISBN 0387964991