



Abschlußbericht zum Projekt BePhaSys

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Berechnung von multi-komponentigen Phasengleichgewichten in Systemen mit beliebiger Zahl von Mischphasen und reinen Stoffen

Problemstellung, Verfahren und Ergebnisse

GTT Gesellschaft für Technische Thermochemie und –physik mbH
Fraunhofer-Institut SCAI, Sankt Augustin

Autoren: Klaus Hack, GTT Technologies
Liuodmila Greven, GTT Technologies
Marco Hülsmann, Fraunhofer-Institut SCAI
Ottmar Krämer-Fuhrmann, Fraunhofer-Institut SCAI
Bernhard Klaassen, Fraunhofer-Institut SCAI
Johannes Linden, Fraunhofer-Institut SCAI

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01IS11030B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Juni 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Zielsetzung und Aufgabenstellung	3
1.2	Hintergrund und Projektpartner	4
2	Entwicklung eines neuen Ansatzes auf der Basis der Gibbs-Funktion (SCAI)	4
2.1	Gibbs-Funktion	4
2.1.1	Stöchiometrische Nebenbedingungen	6
2.1.2	Das G -Problem	7
2.2	Charakterisierung von strikten Minima: Notwendigkeit eines Schätzverfahrens	8
2.2.1	Problematik der nicht-strikten Minima	8
2.2.2	Das H -Problem	9
2.2.3	Duales Problem	10
2.2.4	Schätzverfahren	11
2.3	Vorabbestimmung von Mischungslücken mithilfe des Schätzverfahrens	11
2.4	Prädiktor-Korrektor-Verfahren zur korrekten Phasenauswahl und zum Erhalt geeigneter Startwerte	14
2.4.1	Chemische Aktivitäten	14
2.4.2	Prädiktor-Korrektor-Verfahren	14
2.5	Vorgehensweise für die nichtlineare Optimierung	15
2.5.1	Newton-Lagrange-Verfahren mit Armijo-Schrittweitensteuerung	15
2.5.2	Innere-Punkt-Methode	16
3	Entwicklung eines neuen Ansatzes auf der Basis der chemischen Potentiale (GTT)	16
3.1	Berechnung des chemischen Gleichgewichts (CEP - chemical equilibrium problem) und des Phasengleichgewichts (PEP - phase equilibrium problem) durch den RAND-Algorithmus	16
3.2	Bestimmung der chemischen Potentiale der Phasenkonstituenten	17
3.3	Schätzverfahren von <i>Eriksson und Thompson</i>	18
4	Ergebnisse SCAI	21
4.1	Testmethodik	21
4.1.1	Unit-Tests	21
4.1.2	Integrationstest	22
4.1.3	Speicherverwaltung-Test	22
4.2	Dokumentation	22
4.3	Testfälle	23
4.3.1	Standardsysteme	23
4.3.2	Testfall mit Untergitter	23
4.3.3	Anwenderfall: Calcium-Aluminium-Silicium-Sauerstoff (Ca-Al-Si-O)	24
4.4	Ergebnisse der Testfälle	24
4.5	Phasendiagramme	27

5	Dokumentation der von SCAI entwickelten Software	29
5.1	Schichtenmodell	29
5.2	Fremdsoftware	31
5.3	Optimierungs-Framework	31
5.4	HPC-Aspekte	32
5.4.1	OpenMP	32
5.4.2	MPI	33
6	Ergebnisse GTT	33
6.1	Testmethodik	33
6.1.1	Application Verifier - Tests	33
6.1.2	Integrationstest	34
6.2	Testfälle	34
6.3	Ergebnisse der Testfälle	34
7	Dokumentation der von GTT entwickelten Software CEDAR	42
8	Diskussion und Ausblick	42
8.1	Ergebnisse des Projekts	42
8.2	Verwertung der Projektergebnisse	42
8.3	Anschlußfähigkeit	42
A	Liste der Bezeichnungen	43
B	Beweis einer wichtigen Aussage für das von SCAI entwickelte Schätzverfahren	43

1 Einleitung

Dieser Bericht faßt die Ergebnisse des Projektes BePhaSys („Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Berechnung von multikomponentigen Phasengleichgewichten in Systemen mit beliebiger Zahl von Mischphasen und reinen Stoffen“) zusammen. Das Projekt wurde vom BMBF im Förderprogramm KMU-Innovativ unter Förderkennzeichen 01IS11030B vom 1. Januar 2012 bis 31. Dezember 2013 gefördert (Projektträger DLR – Softwaresysteme und Wissenstechnologien). Partner dieses Projektes waren GTT-Technologies GmbH, Herzogenrath, und Fraunhofer Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen (SCAI), Sankt Augustin¹.

1.1 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die rechnergestützte Thermochemie beschäftigt sich mit der Entwicklung von Datenbanken und Programmen zur Simulation von Gleichgewichten in multikomponentigen Vielphasensystemen. Die Grundlage dazu bildet die Theorie von Josiah Willard Gibbs, auf der die sogenannte CALPHAD-Methode basiert, die es erlaubt, thermochemische Gleichgewichte und, davon abgeleitet, Phasendiagramme mit Hilfe geeigneter mathematischer Ansätze für die Gibbs-Energien der Einzelphasen eines chemischen Systems zu berechnen.

Die zentrale Aufgabe in diesem Projekt war es, ein hinsichtlich Effizienz, Robustheit und Allgemeinheit möglichst gutes Verfahren zu entwickeln und prototypisch zu implementieren, welches das Phasengleichgewicht für eine gegebene Mischung der Systemkomponenten sowie gegebenen Werten von Druck und Temperatur berechnet. Dieses Verfahren dient – durch passende Variation der Eingabewerte – als Grundlage für die Berechnung von Phasendiagrammen (z.B. Variation der Mischung).

In mathematisch-numerischer Sicht erscheint die zentrale Aufgabenstellung als ein Problem der nichtlinearen Optimierung unter Nebenbedingungen, die sowohl Gleichungen als auch Ungleichungen (Vorzeichenbedingungen) beinhalten.

Das vom Fraunhofer-Institut SCAI betrachtete Problem wird in Abschnitt 2.1.2 beschrieben (als sogenanntes „G-Problem“ mit Molenbrüchen und Molzahlen der einzelnen Phasen). In dieser Formulierung wird vorausgesetzt, daß die – bei gegebenen Werten von Mischungsverhältnis, Druck und Temperatur – tatsächlich auftretenden Phasen bekannt sind. Dies ist jedoch in der Regel nicht der Fall. Tatsächlich steht typischerweise eine Menge von Phasen zur Verfügung, wobei zunächst nicht klar ist, welche sich im Gleichgewicht einstellen werden, d.h. eine Phasenmolzahl verschieden von Null aufweisen.

Der eigentlichen nichtlinearen Optimierung ist daher ein Prozeß vorzuschalten, der mitunter als Schätz- oder Prädiktorverfahren bezeichnet wird und zum Ziel hat, die tatsächlich auftretenden Phasen aus der gegebenen Menge der möglichen Phasen zu identifizieren. Dieses Prädiktorverfahren, wie es in diesem Projekt vom Fraunhofer-Institut SCAI entwickelt wurde, beruht auf einer Linearisierung des eigentlichen nichtlinearen Optimierungsproblems. Es wird in Abschnitt 2.2 beschrieben. Das Prädiktorverfahren erlaubt es zudem, Mischungslücken zu identifizieren. Eine Mischungslücke liegt dann vor, wenn eine Phase mit (mindestens zwei) verschiedenen Vektoren von Molenbrüchen auftritt, die Phase in dem Gesamtsystem also mehrfach mit unterschiedlichen Molenbrüchen und Molzahlen vertreten ist. In der nichtlinearen Optimierungsaufgabe muß diese Phase dann auch entsprechend mehrfach repräsentiert sein. Das Prädiktorverfahren liefert neben der Phasenauswahl auch die Startwerte für die eigentliche nichtlineare Optimierung.

Für diese Optimierung wurde als methodischer Ansatz ein Newton-Lagrange-Verfahren gewählt. Das Verfahren wurde sehr allgemein gehalten; insbesondere wurden keinerlei Spezialisierungen hinsichtlich der Form und möglicher Eigenschaften der Zielfunktion vorgenommen, da für die Modellierung der Phasen-Gibbs-Energien größtmögliche Freiheit bestehen sollte. Es bestehen zudem keine Einschränkungen hinsichtlich der Anzahlen der Systemkomponenten, Phasen oder der Phasenkonstituenten.

Das Prädiktorverfahren beruht auf einem linearen Programm. Die Ergebnisse des Prädiktorverfahrens werden, bevor sie in die nichtlineare Optimierung eingehen, verschiedenen Tests und Korrekturschritten unterzogen, vgl. hierzu Abschnitt 4.

¹An diesem Projekt haben mitgearbeitet: Prof. Dr. Klaus Hack (GTT, Projektleitung), Lioudmila Greven (GTT), Dr. Johannes Linden (Projektleitung SCAI), Dr. Marco Hülsmann (SCAI), Dr. Bernhard Klaassen (SCAI), Dipl.-Inf. Ottmar Krämer-Fuhrmann (SCAI), Dipl.-Math. Andreas Krämer und die studentischen Mitarbeiter Lena Becker, Doron Dominic Heinrich, Tosawi Pangalela und Elisabeth Schwill.

Der Projektpartner GTT-Technologies entwickelte einen neuen Ansatz auf der Basis der chemischen Potentiale (sogenanntes μ - Problem) für die gleichzeitige Berechnung des chemischen Gleichgewichts (CEP - chemical equilibrium problem) und des Phasengleichgewichts (PEP - phase equilibrium problem). Zur Lösung des μ -Problems wird der *RAND*-Algorithmus [4–6] verwendet. Die Startwerte werden nach dem linearen Schätzverfahren von *Eriksson und Thompson* [3] bestimmt. Dieses Verfahren wurde aber bezüglich substitutioneller Mischphasen erweitert. Solche Phasen werden zusätzlich in vorgegebenen Gitterpunkten analysiert. Das gesamte Verfahren (Kombination des Schätzverfahrens mit dem *RAND*-Algorithmus) wurde bezüglich unterbestimmter Systeme, bei denen alle Phasen im Gleichgewicht stöchiometrisch sind, und gleichzeitig die Zahl der Gleichgewichtsphasen niedriger als die Anzahl der Systemkomponenten ist, weiter entwickelt. Hier können sich mehrere Phasenkonstellationen als Basis für die Bestimmung der fehlenden chemischen Potentiale ergeben, die alle den Nebenbedingungen entsprechen. Zusätzlich wurden auch relative Aktivitäten der Phasenkonstituenten, die die Gehaltsschwankung jeder Phasenkonstituente innerhalb der zugehörigen Phase charakterisieren, sowohl für die stabilen als auch die nicht stabilen Phasen berechnet. Die Kombination des Schätzverfahrens von *Eriksson und Thompson* mit dem *RAND*-Algorithmus wird in Abschnitt 3 beschrieben.

Zum Test der Verfahren und der Software standen 50 vom Projektpartner GTT definierte Testfälle zur Verfügung. Die Vergleichsergebnisse wurden mit der Software ChemSheet (Produkt der GTT) erstellt. Desweiteren werden erste Ergebnisse für Phasendiagramme bei Dreistoffsystemen in Abschnitt 4.5 vorgestellt. Die Berechnungen dazu basieren auf dem Prädiktor-Verfahren mit den nachfolgenden Korrekturschritten. Wegen der erhöhten Rechenzeitanforderungen wurde für die Phasendiagrammberechnung eine Multicore-Version basierend auf OpenMP und MPI erstellt. Aufbauend auf den Ergebnissen und der erstellten Software des Projektes BePhaSys ergeben sich eine Reihe weiterer Forschungs- und Entwicklungsmöglichkeiten, die geeignet sind, die Positionierung der GTT-Technologies im Markt weiter zu stärken. Dazu gehört vor allem die Berechnung höher-dimensionaler Phasendiagramme und ihre adäquate räumliche Darstellung. In Abschnitt 8 dieses Berichts werden diese weiteren FuE-Arbeiten angesprochen.

1.2 Hintergrund und Projektpartner

Die in diesem Projekt bearbeiteten Aufgabenstellungen wurden von Prof. Klaus Hack (GTT-Technologies) formuliert. Die Firma GTT gehört mit ihren Softwareprodukten, Datenbanken und zugehörigen Dienstleistungen seit vielen Jahren zu den Marktführern im Gebiet der rechnergestützten Thermochemie. Die im Markt sehr erfolgreiche GTT-Software FactSage und ChemApp wird seitens GTT in den nächsten zwei bis drei Jahren einer weitgehenden Neufassung sowohl hinsichtlich der verwendeten Algorithmik als auch im Hinblick auf die Programmierung unterzogen. Damit sollen wachsende Anforderungen des Marktes und komplexere Fragstellungen aus der Werkstoffentwicklung beantwortet werden. Das Projekt BePhaSys ist Teil dieses Entwicklungsweges. Die Expertise von Fraunhofer SCAI liegt auf den Gebieten numerische Simulation und Optimierung, mathematische Modellierung sowie Parallele Programmierung. In das vorliegende Projekt sind Beiträge aus allen diesen Gebieten eingeflossen. Die Arbeiten wurden in enger Abstimmung mit GTT-Technologies durchgeführt.

2 Entwicklung eines neuen Ansatzes auf der Basis der Gibbs-Funktion (SCAI)

2.1 Gibbs-Funktion

Es wird im folgenden ein thermodynamisches System betrachtet, welches definiert ist durch

- die Anzahl L an Systemkomponenten $j = 1, \dots, L$,
- die Anzahl n an Phasen $i = 1, \dots, n$,
- in jeder Phase $i \in \{1, \dots, n\}$ die Anzahl K^i an Phasenkonstituenten $k = 1, \dots, K^i$, das heißt insgesamt $\kappa := \sum_{i=1}^n K^i$ Konstituenten (oft auch Spezies genannt),

- die Molzahlen $f^{(i)}$, $i = 1, \dots, n$ der einzelnen Phasen und f_k^i die Molzahl einer Phasenkonstituente $k \in \{1, \dots, K^i\}$ in einer Phase $i \in \{1, \dots, n\}$, wobei gilt:

$$\forall_{i=1, \dots, n} \sum_{k=1}^{K^i} f_k^i = f^{(i)}$$

und

- die Molenbrüche der Phasenkonstituenten

$$x_k^i := \left(\frac{f_k^i}{f^{(i)}} \right)_{k=1, \dots, K^i},$$

wobei gilt:

$$\forall_{i=1, \dots, n} \sum_{k=1}^{K^i} x_k^i = 1. \quad (2.1)$$

Es sei schließlich: $(f, x) := (f^{(i)}, x^{(i)})_{i=1, \dots, n} \in \mathbb{R}^{n+\kappa}$.

Betrachte die folgende Gesamt-Gibbs-Funktion:

$$G((f, x)) := \sum_{i=1}^n f^{(i)} G^{(i)}(x^{(i)}). \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt $G^{(i)}(x^{(i)})$ die molare Gibbs-Energie innerhalb einer Phase $i \in \{1, \dots, n\}$ (sog. *Phasen-Gibbs-Funktion*), welche aus einem Referenzanteil $G_{\text{ref}}^{(i)}$, einem Idealanteil $G_{\text{id}}^{(i)}$ und einem Exzeß-Anteil $G_{\text{ex}}^{(i)}$, der die Abweichung der realen Mischung von der idealen beschreibt, besteht:

$$G^{(i)}(x^{(i)}) := G_{\text{ref}}^{(i)}(x^{(i)}) + G_{\text{id}}^{(i)}(x^{(i)}) + G_{\text{ex}}^{(i)}(x^{(i)}), \quad (2.3)$$

$$G_{\text{ref}}^{(i)}(x^{(i)}) := \sum_{k=1}^{K^i} G_k^{0,i} x_k^i, \quad (2.4)$$

$$G_{\text{id}}^{(i)}(x^{(i)}) := RT \sum_{k=1}^{K^i} x_k^i \ln x_k^i, \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} G_{\text{ex}}^{(i)}(x^{(i)}) &:= \sum_{k_1 < k_2}^{K^i} B^i(k_1, k_2, x^{(i)}) + \sum_{k_1 < k_2 < k_3}^{K^i} T^i(k_1, k_2, k_3, x^{(i)}), \\ &+ \sum_{k_1 < k_2 < k_3 < k_4}^{K^i} Q^i(k_1, k_2, k_3, k_4, x^{(i)}) + \dots, \quad i = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei sind $R = 8.31451 \text{ J}/(\text{mol K})$ die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur in K, und die B^i beschreiben binäre, die T^i ternäre und die Q^i quaternäre Interaktionen:

$$B^i(\{k_1, k_2\}, x^{(i)}) := x_{k_1}^i x_{k_2}^i \sum_{\nu=1}^{m^i(k_1, k_2)} L_{k_1 k_2}^{\nu, i} (x_{k_1}^i - x_{k_2}^i)^{\nu-1}, \quad m^i(k_1, k_2) \in \mathbb{N}, \quad (2.7)$$

$$T^i(\{k_1, k_2, k_3\}, x^{(i)}) := \prod_{j=1}^3 x_{k_j}^i \left(\sum_{j=1}^3 L_{k_j}^i x_{k_j}^i + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 L_{k_j}^i \left(1 - \sum_{j=1}^3 x_{k_j}^i \right) \right), \quad (2.8)$$

$$Q^i(\{k_1, k_2, k_3, k_4\}, x^{(i)}) := L_{k_1 k_2 k_3 k_4}^i \prod_{j=1}^4 x_{k_j}^i. \quad (2.9)$$

Der binäre Exzeß-Anteil der Phasen-Gibbs-Funktion (2.7) wird hier durch sogenannte *Redlich-Kister-Muggianu-Polynome (RKMP)* beschrieben. Interaktionen höherer Ordnung sind denkbar, werden aber zunächst außer acht gelassen.

Im Falle $K^i = 1$ für ein $i \in \{1, \dots, n\}$ gilt wegen (2.1):

$$G^{(i)}(x^{(i)}) = G_1^{0,i},$$

(Gibbs-Energie für eine Reinstoffphase). Für die Koeffizienten $G_k^{0,i}$, $i = 1, \dots, n$, $k = 1, \dots, K^i$, gilt:

$$\begin{aligned} G_k^{0,i}(T) &= A_k^i + B_k^i T + C_k^i T \ln T + D_k^i T^2 + E_k^i T^3 + F_k^i T^{-1} \\ &+ G_k^i T^{i_G} + H_k^i T^{i_H} + I_k^i T^{i_I} + J_k^i T^{i_J}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei A_k^i, \dots, M_k^i ; $i_G, \dots, i_M \in \mathbb{R}$, $i = 1, \dots, n$, $k = 1, \dots, K^i$. Die Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie kann durch zusätzliche additive Terme hinzugefügt werden.

Für die Koeffizienten $L_{(k_1, \dots, k_N)}^i$, $i = 1, \dots, n$, $k_1, \dots, k_N \in \{1, \dots, K^i\}$, $k_1 < \dots < k_N$ (N bezeichnet die Ordnung der Interaktion), gilt:

$$L_{(k_1, \dots, k_N)}^i(T, P) = (A_k^i)_L + (B_k^i)_L T + (C_k^i)_L T \ln T + (D_k^i)_L T^2 \quad (2.11)$$

$$+ (E_k^i)_L T^3 + (F_k^i)_L T^{-1}, \quad (2.12)$$

wobei $(A_k^i)_L, \dots, (H_k^i)_L \in \mathbb{R}$, $i = 1, \dots, n$, $k = 1, \dots, K^i$. Die Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie kann ebenfalls durch zusätzliche additive Terme hinzugefügt werden.

Man beachte, daß im Falle einer Gasphase g der Term $RT \ln P$ hinzuzufügen ist:

$$G^{(g)}(x^{(g)}) = G_{\text{ref}}^{(g)}(x^{(g)}) + G_{\text{id}}^{(g)}(x^{(g)}) + RT \ln P. \quad (2.13)$$

Ein weiteres Gibbs-Modell, welches in diesem Projekt eine Rolle spielt, basiert anstatt auf Molenbrüchen (engl. *Mole Fractions*) auf sogenannten *Site Fractions*, siehe dazu Abschnitt 4.3.2.

2.1.1 Stöchiometrische Nebenbedingungen

Aus den Systemkomponenten werden durch chemische Reaktionen Phasen und Phasenkonstituenten gebildet. Die Molmenge an Systemkomponenten, die dem System hinzugefügt wird, muß sich stöchiometrisch auf die Phasenkonstituenten verteilen, weil keine Masse verloren gehen darf. Dieser *Massenerhalt* ist durch die folgenden stöchiometrischen Nebenbedingungen gegeben:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} f^{(i)} x_k^i (a_k^i)_j = b_j, \quad j = 1, \dots, L, \quad (2.14)$$

wobei $(a_k^i)_j, b_j \in \mathbb{R}$, $k = 1, \dots, K^i$, $j = 1, \dots, L$, $i = 1, \dots, n$. Die $(a_k^i)_j$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten, die angeben, wie groß der Massenanteil von Systemkomponente j in Phasenkonstituente k der Phase i enthalten ist. Die b_j sind die normierten vorgegebenen Gesamtanzahlen einer Systemkomponente j . Es sei oBdA $\sum_{j=1}^L b_j = 1$.

In Matrixschreibweise:

$$\sum_{i=1}^n f^{(i)} \langle a_j^i, x^{(i)} \rangle = b_j, \quad j = 1, \dots, L. \quad (2.15)$$

Dabei sind $a_j^i \in \mathbb{R}^{K^i}$, $j = 1, \dots, L$, $i = 1, \dots, n$, die Spaltenvektoren der Matrix:

$$A_i := \begin{pmatrix} (a_1^i)_1 & \cdots & (a_1^i)_L \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (a_{K^i}^i)_1 & \cdots & (a_{K^i}^i)_L \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{K^i \times L}. \quad (2.16)$$

Reiht man die Matrizen A_i , $i = 1, \dots, n$, untereinander, so erhält man die Gesamt-Stöchiometrie-Matrix A des Systems:

Phase	Components	System Components						
		Fe	N	O	C	Ca	Si	Mg
Gas	Fe	1	0	0	0	0	0	0
	N ₂	0	2	0	0	0	0	0
	O ₂	0	0	2	0	0	0	0
	C	0	0	0	1	0	0	0
	CO	0	0	1	1	0	0	0
	CO ₂	0	0	2	1	0	0	0
	Ca	0	0	0	0	1	0	0
	CaO	0	0	1	0	1	0	0
	Si	0	0	0	0	0	1	0
	SiO	0	0	1	0	0	1	0
	Mg	0	0	0	0	0	0	1
Slag	SiO ₂	0	0	2	0	0	1	0
	Fe ₂ O ₃	2	0	3	0	0	0	0
	CaO	0	0	1	0	1	0	0
	FeO	1	0	1	0	0	0	0
	MgO	0	0	1	0	0	0	1
Liq. Fe	Fe	1	0	0	0	0	0	0
	N	0	1	0	0	0	0	0
	O	0	0	1	0	0	0	0
	C	0	0	0	1	0	0	0
	Ca	0	0	0	0	1	0	0
	Si	0	0	0	0	0	1	0
	Mg	0	0	0	0	0	0	1

Abbildung 2.1: Beispiel für eine stöchiometrische Matrix: Das thermodynamische System besteht hierbei aus sieben Systemkomponenten und drei Phasen mit elf, fünf bzw. sieben Phasenkonstituenten.

$$A := \begin{pmatrix} (a_1^1)_1 & \cdots & (a_1^1)_L \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (a_{K^1}^1)_1 & \cdots & (a_{K^1}^1)_L \\ \vdots & (a_j^i) \in \mathbb{R}^{K^i} & \vdots \\ (a_1^n)_1 & \cdots & (a_1^n)_L \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (a_{K^n}^n)_1 & \cdots & (a_{K^n}^n)_L \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{\kappa \times L} \quad (2.17)$$

Die stöchiometrischen Matrizen vermitteln den Zusammenhang zwischen Systemkomponenten und Phasenkonstituenten. Abbildung 2.1 zeigt ein Beispiel für eine stöchiometrische Matrix für ein thermodynamisches System bestehend aus sieben Systemkomponenten, drei Phasen und insgesamt 23 Phasenkonstituenten.

2.1.2 Das G -Problem

Zur Bestimmung eines Phasengleichgewichts ist das folgende Minimierungsproblem (G -Problem) zu lösen:

$$\begin{aligned} \min_{(f,x)} & \left\{ G((f,x)) := \sum_{i=1}^n f^{(i)} G^{(i)}(x^{(i)}) \right\}, \\ \text{wobei} & \sum_{k=1}^{K^i} x_k^i = 1, \quad i = 1, \dots, n, \\ & \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} f^{(i)} x_k^i (a_k^i)_j = b_j, \quad j = 1, \dots, L, \\ & f^{(i)} \geq 0, \quad x_k^i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, K^i. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Das Minimierungsproblem (2.18) ist ein allgemeines nichtlineares Optimierungsproblem. Annahmen über spezielle Eigenschaften der Zielfunktion wie beispielsweise Konvexität können aufgrund des polynomiellen oder in vielen Fällen sogar rationalen Exzess-Anteils der Phasen-Gibbs-Funktionen nicht getroffen werden.

Die zugehörige Lagrange-Funktion lautet:

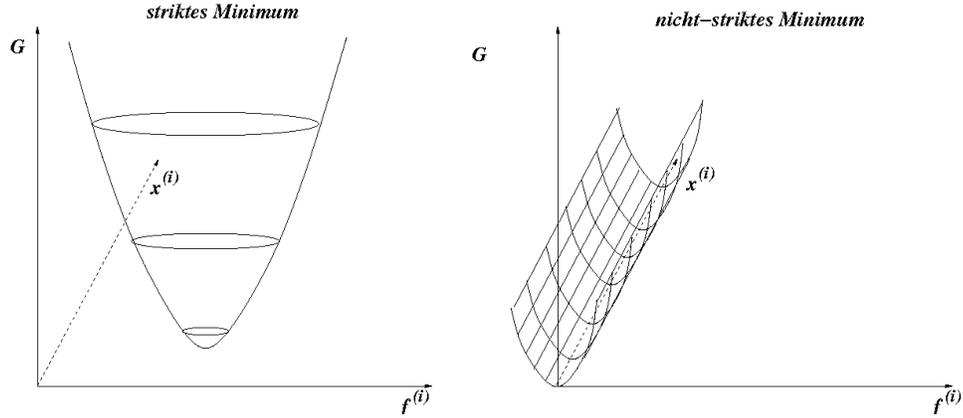


Abbildung 2.2: Skizzierung eines strikten und nicht strikten Minimums von $G((f^{(i)}, x^{(i)}))$.

$$\begin{aligned} \mathcal{L} : \mathbb{R}^{n+\kappa} \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^L &\rightarrow \mathbb{R} \\ ((f, x), \lambda, \eta) &\mapsto \sum_{i=1}^n f^{(i)} G^{(i)}(x^{(i)}) - \sum_{i=1}^n \lambda_i \left(\sum_{k=1}^{K^i} x_k^i - 1 \right) \\ &\quad - \sum_{j=1}^L \eta_j \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} f^{(i)} x_k^i (a_k^i)_j - b_j \right). \end{aligned}$$

Das G -Problem hat die folgenden Eigenschaften:

- Falls es ein $i \in \{1, \dots, n\}$ gibt, so daß $f^{(i)} \neq 0$ und die Spaltenvektoren $a_j^i \in \mathbb{R}^{K^i}$, $j = 1, \dots, L$, von A_i linear unabhängig sind, dann ist jeder zulässige Punkt regulär. Dies gilt auch für eine etwas abgeschwächte Bedingung, und zwar falls $\bigcap_{f^{(i)} \neq 0} \ker A_i = \{0\}$, d.h., falls die Schnittmenge aller Kerne der phasenspezifischen stöchiometrischen Matrizen mit positiver Molzahl nur aus dem Nullvektor besteht.

- Die Punkte

$$P_i := \left((A^i)^T x^{(i)}, G^{(i)}(x^{(i)}) \right)^T \in \mathbb{R}^{L+1}$$

liegen auf der Hyperebene

$$H_\eta := \{z \in \mathbb{R}^{L+1} \mid \langle \hat{\eta}, z \rangle = 0\}, \quad \hat{\eta} := \begin{pmatrix} \eta \\ -1 \end{pmatrix}.$$

- Es gilt $(b, G((f, x))) \in H_\eta$ und

$$\forall_{i,j \in \{1, \dots, n\}} G^{(i)}(x^{(i)}) - G^{(j)}(x^{(j)}) = \left\langle \eta, A_i^T x^{(i)} - A_j^T x^{(j)} \right\rangle. \quad (2.19)$$

- Die Lagrange-Parameter η_j , $j = 1, \dots, L$, sind als Lösung des Optimierungsproblems (2.18) genau dann eindeutig, wenn $\bigcap_{f^{(i)} \neq 0} \ker A^{(i)} = \{0\}$.

2.2 Charakterisierung von strikten Minima: Notwendigkeit eines Schätzverfahrens

2.2.1 Problematik der nicht-strikten Minima

Die Gibbs-Funktion G in Abhängigkeit der Molzahlen $f^{(i)}$ und der Molenbrüche $x^{(i)}$ kann, je nach Phasenzahl n , sowohl strikte als auch nicht-strikte Minima aufweisen, welche in Abbildung 2.2 skizzenhaft

dargestellt sind. Werden alle Phasen bei der Gibbs-Minimierung in Betracht gezogen, so fallen die Molzahlen derjenigen Phasen, die im Gleichgewicht keine Rolle spielen, auf 0. Dies hat jedoch zur Folge, daß die zugehörigen Molenbrüche beliebig wählbar sind, und es existieren unendlich viele Minima am Boden einer Art *Regenrinne* an der Stelle $f^{(i)} = 0$. Diesen Sachverhalt zeigt das rechte Bild in Abbildung 2.2.

Da man daran interessiert ist, mithilfe eines Optimierungsverfahrens ein möglichst globales, eindeutiges und striktes Minimum zu erhalten, ist eine Prädiktion der im Gleichgewicht vorhandenen Phasen unentbehrlich. Es sei im folgenden N die Gesamtanzahl an Phasen, aus denen eine n -elementige Teilmenge gefunden werden muß. Besteht die Gibbs-Energie aus nur $n < N$ Summanden, so wird kein $f^{(i)}$ mehr auf 0 fallen, so daß, zumindest im konvexen Fall, also wenn G nur aus linearem und logarithmischem Term besteht (ohne Exzeß-Beiträge), die Striktheit des Minimums garantiert werden kann.

Im folgenden wird daher ein Schätzverfahren als Phasenprädiktor vorgestellt, welches gleichzeitig geeignete Startwerte für Molzahlen und Molenbrüche für eine anschließende lokale Optimierung zur Verfügung stellt. Es hat sich herausgestellt, daß die vom Schätzverfahren gelieferte Phasenauswahl iterativ korrigiert werden muß, so daß insgesamt ein Prädiktor-Korrektor-Verfahren entwickelt wurde.

Gleichung (2.19) gibt eine gemeinsame Hyperebene zwischen zwei Phasen-Gibbsfunktionen $G^{(i)}$ und $G^{(j)}$ an, allerdings im \mathbb{R}^{L+1} und nicht im (x, G) -Raum. Somit erhält man beim Schätzverfahren ein Dimensionsproblem, da dieses darauf basiert, eine gemeinsame Tangentialhyperebene zwischen $G^{(i)}$ und $G^{(j)}$ zu finden. Daher muß vom G -Problem zum sogenannten H -Problem übergegangen werden, welches im folgenden beschrieben ist.

2.2.2 Das H -Problem

Eine Phasenauswahl kann durch den Vergleich der einzelnen Phasen-Gibbs-Funktionen $G^{(i)}$ im Einheits-simplex im Raum der Systemkomponenten erzielt werden, vgl. [2, 3]. Die Hauptidee dabei liegt darin, die Bildung derjenigen Phasen von vornherein auszuschließen, deren zugehörige Gibbs-Energien i.a. größer sind und deren zugehörige Gibbs-Flächen höher liegen als die der anderen Phasen. Im vereinfachten Fall [1] gilt $\forall_{i=1, \dots, N} K^i = L$, und der Raum der Systemkomponenten ist gleich dem Raum der Phasenkonstituenten, in dem die Gibbs-Funktion ausgewertet werden kann. Im allgemeinen Fall gilt dies jedoch nicht, und man gelangt zu dem sogenannten *Dimensionsproblem*: Durch die stöchiometrische Matrix A^T kann zwar ein Punkt im Raum der Phasenkonstituenten in den Raum der Systemkomponenten abgebildet werden. Diese Abbildung ist allerdings nicht invertierbar, so daß die Gibbs-Funktion im Raum der Systemkomponenten zunächst nicht ausgewertet werden kann.

Zur Definition des Optimierungsproblem im Einheits-simplex des \mathbb{R}^L wird das zum G -Problem (2.18) äquivalente H -Problem eingeführt. Es sei $s^{(i)} = (s_k^i)_{k=1, \dots, K^i} \in \mathbb{R}^{K^i}$ der Vektor der Zeilensummen der Teilmatrix A_i , $i \in \{1, \dots, N\}$, und es gelte $\forall_i s^{(i)} \neq 0$. Betrachte:

$$H^{(i)}(x^{(i)}) := \frac{G^{(i)}(x^{(i)})}{\langle x^{(i)}, s^{(i)} \rangle} \quad (2.20)$$

und

$$\psi^{(i)}(x^{(i)}) := \frac{1}{\langle x^{(i)}, s^{(i)} \rangle} A_i^T x^{(i)}. \quad (2.21)$$

Das H -Problem lautet dann:

$$\begin{aligned} \min_{(\phi, x)} \quad & \left\{ H((\phi, x)) = \sum_{i=1}^N \phi^{(i)} H^i(x^{(i)}) \right\}, \\ \text{wobei} \quad & \langle x^{(i)}, 1 \rangle_{\mathbb{R}^{K^i}} = 1, \\ & \sum_{i=1}^N \phi^{(i)} \psi^{(i)}(x^{(i)}) = b, \\ & \phi^{(i)} \geq 0, x_k^i \geq 0, i = 1, \dots, N, k = 1, \dots, K^i. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Das H -Problem hat die folgenden Eigenschaften:

- $\sum_{i=1}^n \phi^{(i)} = 1$.

- $\psi^{(i)}(x^{(i)})$ liegt im Einheitssimplex des \mathbb{R}^L .
- b ist eine konvexe Linearkombination der $\psi^{(i)}(x^{(i)})$.
- $(\phi^{(i)}, x^{(i)})$ ist zulässiger Punkt des H -Problems $\Leftrightarrow (f^{(i)}, x^{(i)})$ mit $f^{(i)} = \frac{\phi^{(i)}}{\langle x^{(i)}, s^{(i)} \rangle}$ ist zulässiger Punkt des G -Problems.
- $(\phi^{(i)}, x^{(i)})$ ist Lösung des H -Problems $\Leftrightarrow (f^{(i)}, x^{(i)})$ ist Lösung des G -Problems.
- Es existiert ein zulässiger Punkt $\Leftrightarrow b$ liegt in der konvexen Hülle der normierten Zeilenvektoren von A .

Für die Lösbarkeit des H -Problems (2.22) ist notwendig und hinreichend, daß b in der konvexen Hülle der normierten Zeilenvektoren der A_i , $i = 1, \dots, N$, liegt (Beweis: siehe Anhang).

Man wählt nun zu jeder Phase i Stützstellen X_k^i , $k = 1, \dots, M_i$, $M_i \in \mathbb{N}$, aus dem Einheitssimplex des \mathbb{R}^{K^i} . Dann betrachtet man das folgende lineare Optimierungsproblem:

$$\begin{aligned} \min_{\phi} \quad & \left\{ \tilde{H}(\phi) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{M_i} \phi_k^i H^i(X_k^i) \right\}, \\ \text{wobei} \quad & \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{M_i} \phi_k^i \psi^{(i)}(X_k^i) = b, \\ & \phi_k^i \geq 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, M_i. \end{aligned} \tag{2.23}$$

Problem (2.23) ist eine durch Diskretisierung der Einheitssimplizes entstandene lineare Version des nichtlinearen H -Problems (2.22), in der die nichtlinearen Phasen-Gibbs-Funktionen durch Punktwerte an den Stützstellen ersetzt werden. Da $Y_k^i := H^i(X_k^i)$ im Einheitssimplex des \mathbb{R}^L liegt und wegen $\langle b, 1 \rangle = 1$ folgt:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{M_i} \phi_k^i = 1 \tag{2.24}$$

oder

$$b \in \text{conv}\{Y_k^i \mid i = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, M_i\}. \tag{2.25}$$

Dies ist notwendig und hinreichend für die Lösbarkeit von Problem (2.23).

Es sei $M := \sum_{i=1}^N M_i$. Dann gilt:

- Die zulässige Menge

$$Z := \left\{ \Phi \in \mathbb{R}^M \mid \Phi \geq 0, \quad \sum_{i=1}^M \Phi_i Y^i = b \right\}$$

ist abgeschlossen und beschränkt (oder leer).

- $Z \neq \emptyset \Leftrightarrow b \in \text{conv}\{Y^i\}$.

2.2.3 Duales Problem

Zur Formulierung eines linearen dualen Problems zu (2.23) wird ein Koeffizientenvektor η mit Dimension L definiert. Die lineare Funktion $\langle b, \eta \rangle_{\mathbb{R}^L}$ entspricht einer Hyperebene im \mathbb{R}^L . Diese Ebene soll nun so gewählt werden, daß alle Punkte Y_k^i , $k = 1, \dots, M_i$, $i = 1, \dots, N$, oberhalb oder auf ihr liegen. Dabei sollen möglichst viele Punkte auf der Ebene liegen. Aufgrund der Gibbsschen Phasenregel gilt $N \leq L$, das heißt, es können maximal L Phasen im Gleichgewicht auftreten.

Dies kann durch das folgende Lineare Programm (LP) beschrieben werden (sog. *duales Problem*):

$$\begin{aligned} \max_{\eta} \quad & \langle b, \eta \rangle_{\mathbb{R}^L} \\ \text{wobei} \quad & \forall_{i,k} Y_k^i - \langle H^i(X_k^i), \eta \rangle_{\mathbb{R}^L} \geq 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die Ebene wird also *von unten* an die Punktmenge heran geschoben, bis ein Optimum im Sinne von LP (2.26) gefunden wurde. Eine Ebene, die von genau L linear unabhängigen Punkten festgelegt wurde und für die keiner der Punkte Y_k^i unterhalb dieser Ebene liegt, wird hier als *optimal* betrachtet.

Das lineare Optimierungsproblem (2.26) wurde mithilfe der Open-Source-Software *CLP (COIN Linear Program Solver)* aus dem Projekt *COmputational INfrastructure for Operations Research (COIN-OR)*² gelöst. Diese Software ist online frei verfügbar und darf nicht nur für sämtliche Anwendungen verwendet, sondern auch verändert und weiterverteilt werden.

2.2.4 Schätzverfahren

Im folgenden geht es darum, aus der Menge der Phasen diejenigen auszuwählen, die einen von Null verschiedenen Beitrag zur minimalen Linearkombination der einzelnen Gibbs-Funktionen leisten. Das können maximal L Phasen sein, wegen der Gibbsschen Phasenregel.

Die L Einheitsvektoren im \mathbb{R}^L spannen ein reguläres $(L-1)$ -Simplex auf, das den Definitionsbereich D der $x^{(i)}$ bildet unter Einhaltung der Nebenbedingung (2.1). Dividiert man jeden der L Werte b_j (der eingegebenen Stoffmengen in Mol) durch die Summe aller b_j , so erhält man in D den Punkt b , der die Verteilung der eingegebenen Stoffmengen wiedergibt. Im Fall $L = 3$ ist D also ein gleichseitiges Dreieck.

Es soll hier versucht werden, der eigentlichen Minimierung von G ein approximatives Verfahren vorzuschalten, in dem möglichst wenig kontinuierliche Minimierung benötigt wird. Dazu werden die kontinuierlich über D definierten Mischphasen durch Mengen von G -Werten über einer Rasterung von D ersetzt.

Das Schätzverfahren geht wie folgt vor:

Alle kontinuierlichen Phasen in Punktmenge über einem Raster in D zerlegt. Die Menge der diskreten Punkte aus D und ihrer entsprechenden Funktionswerte $G^{(i)}$ definiert nun die Tupel (X_k^i, Y_k^i) , wobei jedem Punkt eine Phase i_k zugeordnet ist. Dann wird Optimierungsproblem (2.26) gelöst.

Abbildung 2.3 zeigt eine Lösung des Schätzverfahrens für ein Problem mit zwei Komponenten und zwei Phasen. Die Rasterung des Definitionsbereichs muß so gewählt werden, daß der Punkt b nicht auf dem Raster liegt. Andernfalls wäre jede Ebene durch diesen Rasterpunkt als optimal anzusehen und die Lösung wäre uneindeutig. Die Rasterpunkte auf der optimalen Hyperebene werden *aktive Punkte* genannt.

Falls mehrere Rasterpunkte einer Phase aktiv sind, muß zunächst geprüft werden, ob eine Mischungslücke vorliegt, d.h., ob die Kurve konkave Bereiche aufweist. Ist dieser Sonderfall eingetreten, werden mehrere *Kopien* dieser Phase betrachtet. Liegt eine Mischungslücke vor, so müssen die aktiven Punkte, die aus derselben Phase stammen, weit auseinander (im Sinne des Rasters) liegen (siehe Abbildung 2.4). Tritt keine Mischungslücke auf, so müssen sie nah beieinander liegen (siehe Abbildung 2.5).

Als Startwert für die anschließende Optimierung kann hier ein Mittelwert dieser Punkte verwendet werden, denn im Optimum sollte jede Phase nur mit einem Punkt die Hyperebene berühren. Eine Ausnahme würden Gibbs-Funktionen bilden, die die erwähnten Mischungslücken aufweisen.

Dieser Berührungspunkt muß nicht zwingend ein Tangentialpunkt sein. Einerseits liefert das Schätzverfahren durch seine Rasterung in der Regel nur Näherungen für Tangentialpunkte, und andererseits kann eine Phase auch durch einen Randpunkt vertreten sein, der nur in Ausnahmefällen auch Tangentialpunkt ist. Ein Beispiel für einen nicht-tangentialen Randpunkt wird in Abbildung 2.6 gezeigt.

2.3 Vorabbestimmung von Mischungslücken mithilfe des Schätzverfahrens

Betrachtet man eine einzelne Misch- oder Gasphase, so ist die dazugehörige Gibbsfunktion im H -Problem eine stetige Abbildung vom L -dimensionalen Einheitssimplex in die reellen Zahlen. Diese Funktion kann

²<http://www.coin-or.org/>

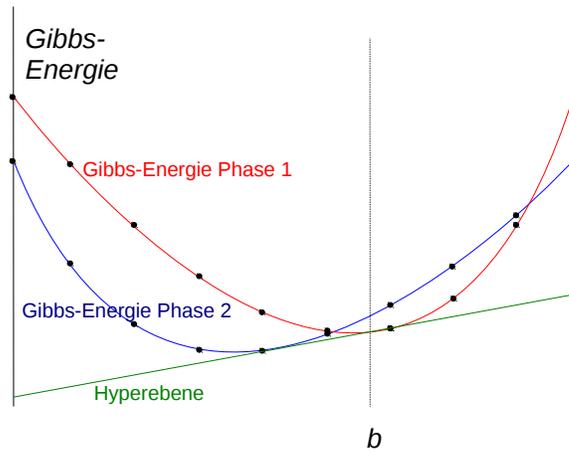


Abbildung 2.3: Lösung des Schätzverfahrens für ein Problem mit zwei Komponenten und zwei Phasen.

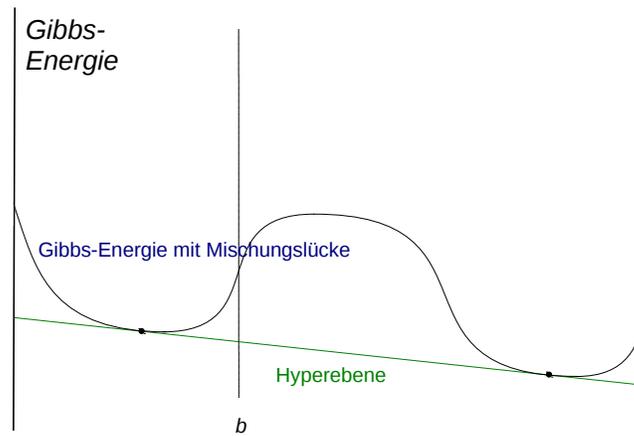


Abbildung 2.4: Skizzenhafte Darstellung einer Mischungslücke bei einer Phasen-Gibbs-Funktion.

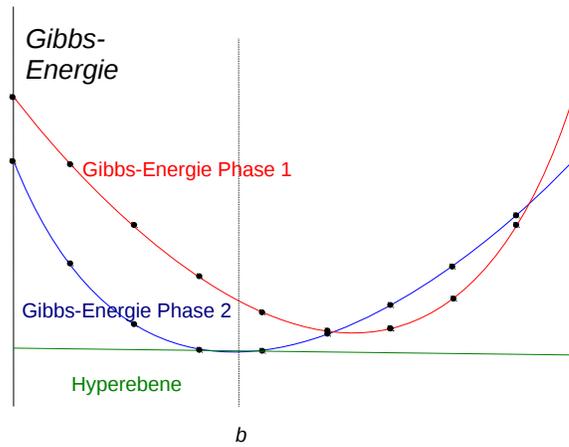


Abbildung 2.5: Zwei aktive Punkte aus derselben Phase liegen im Sinne des Rasters nah beieinander.

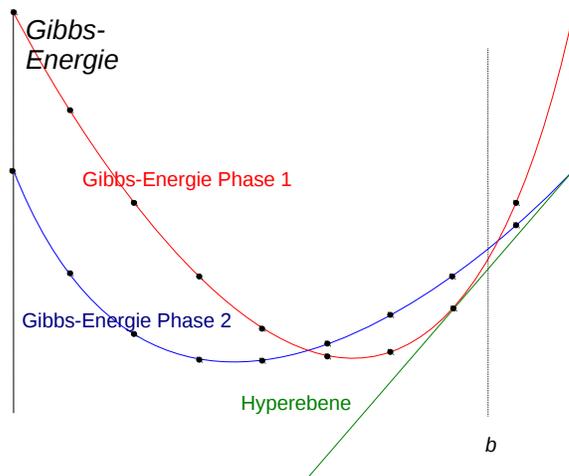


Abbildung 2.6: Beispiel für einen nicht-tangentialen Randpunkt.

im Allgemeinen mehrere lokale Minima oder Sattelpunkte aufweisen.

Bei einer gegebenen Diskretisierung des Einheitssimplex und der vorher beschriebenen Suche nach der passenden Hyperebene kann es ohne Weiteres vorkommen, daß die Menge der aktiven Punkte (also der Berührungspunkte zwischen Hyperebene und Gibbsfunktionen) ungleich auf die Phasen verteilt ist, so daß in einer Phase mehrere aktive Punkten vorkommen. Das Schätzverfahren als Maximums-Problem betrachtet also nach der Diskretisierung nur noch einzelne Punkte und beachtet zunächst nicht die Phasen-Zugehörigkeit der Punkte.

Erst wenn die Hyperebene gefunden ist, kann in einem folgenden Schritt untersucht werden, ob mehrere aktive Punkte zu einer Phase gehören. Wertet man am Punkt b (der innerhalb der konvexen Hülle der aktiven Punkte liegt) die Gibbsfunktion aus, so könnte der Funktionswert bei b oberhalb der Hyperebene liegen. Dann liegt eine Mischungslücke vor (siehe Abbildung 2.4), und die Phase wird mit zwei aktiven Punkten in die Gibbs-Minimierung eingehen.

2.4 Prädiktor-Korrektor-Verfahren zur korrekten Phasenauswahl und zum Erhalt geeigneter Startwerte

Das in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Schätzverfahren dient als Prädiktorverfahren, um eine Vorabauswahl der Phasen zu treffen und eventuelle Mischungslücken vorzuschlagen. Aufgrund der möglicherweise zu groben Diskretisierung ist es allerdings nicht gewährleistet, daß die Phasenauswahl tatsächlich korrekt ist oder ob tatsächlich eine oder mehrere Mischungslücken vorliegen. Daher wurde ein Korrektorverfahren nachgeschaltet, welches zum einen die Phasenauswahl korrigiert und zum anderen die vom Schätzverfahren vorgeschlagenen Mischungslücken verifiziert. Somit entstand insgesamt ein Prädiktor-Korrektor-Verfahren, welches im folgenden beschrieben wird. Dafür spielen die chemischen Aktivitäten der einzelnen Phasen eine entscheidende Rolle.

2.4.1 Chemische Aktivitäten

Die chemische Aktivität ist eine thermodynamische Größe, die bei nicht-idealen Systemen statt der Konzentration verwendet wird. Für reale Mischungen gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die Konzentration bei idealen Mischungen. Bei einer idealen Mischung ergibt sich die Aktivität $a^{(k)}$ einer Phasenkonstituente k aus deren chemischem Potential $\mu_k(T, P)$ und dem chemischen Potential bei Standardbedingungen μ_k^0 gemäß:

$$a^{(k)} = \exp\left(\frac{\mu_k(T, P) - \mu_k^0}{RT}\right). \quad (2.27)$$

Um auch im Falle von nicht-idealen Mischphasen von Aktivitäten sprechen zu können, wird der Zähler des Exponenten in Gleichung (2.27) durch den Abstand der Phasen-Gibbs-Funktion $G^{(i)}$ einer Mischphase i von der Hyperebene

$$H_\eta := \{z \in \mathbb{R}^{L+1} \mid \langle \hat{\eta}, z \rangle = 0\}, \quad \hat{\eta} := \begin{pmatrix} \eta \\ -1 \end{pmatrix},$$

deren Koeffizienten η_1, \dots, η_L die chemischen Potentiale der Systemkomponenten $j = 1, \dots, L$ sind, ersetzt. Da eine erste Schätzung für genau diese Hyperebene durch das Prädiktorverfahren ermittelt wird, kann dieser Abstand als minimale Differenz durch ein Newton-Lagrange-Verfahren bestimmt werden.

2.4.2 Prädiktor-Korrektor-Verfahren

Das Korrektorverfahren überprüft zunächst, ob die vom Prädiktorverfahren vorgeschlagenen Mischungslücken auch wirklich Mischungslücken sind. Dabei wird überprüft, ob die entsprechende Phasen-Gibbs-Funktion zwischen den vom Prädiktorverfahren gelieferten Molenbrüchen gewisse Konkavitätseigenschaften besitzt. Hierzu wurde ein eigenständiges Programm, der sogenannte *Mischungslückendetektor*, entwickelt.

Anschließend werden die vom Prädiktorverfahren gelieferten (je nach Mischungslücke auch pro Phase

mehrfachen) Molenbrüche $x^{(i)}$ als Startwerte für ein Newton-Lagrange-Verfahren verwendet, welches den (womöglich negativen) Abstand zwischen Hyperebene und Phasen-Gibbs-Funktion für alle Phasen i unter der Nebenbedingung $\langle x^{(i)}, 1 \rangle = 1$ ermittelt, also die chemische Aktivität aller Phasen bestimmt. Man beachte, daß die Minimierung im Raum der Systemkomponenten erfolgen muß. Daher müssen die Molenbrüche vorher von links mit der transponierten phasenspezifischen stöchiometrischen Matrix A_i^T multipliziert werden.

Ist die Aktivität einer bestimmten Phase j größer oder gleich eins, so liegen Teile von deren Phasen-Gibbs-Funktion $G^{(j)}$ unterhalb der Hyperebene, das heißt, der Abstand ist positiv, und die Phasenauswahl des Schätzverfahrens war falsch. Die aus dem Newton-Lagrange-Verfahren resultierenden Molenbrüche werden für alle Phase erneut dem Prädiktorverfahren übergeben, so daß dieses, zusammen mit den im vorherigen Schritt bereits verwendeten Gitterpunkten, sowohl eine neue Hyperebene als auch eine neue Phasenauswahl bestimmen kann.

Dieser Vorgang wird insgesamt zehnmal wiederholt (es hat sich bei den hier verwendeten Testfällen gezeigt, daß sich nach zehn Prädiktor-Korrektor-Iterationen die Phasenauswahl nicht mehr geändert hat), so daß zehn approximative Lösungen für die Gibbsminimierung mit möglicherweise verschiedenen Phasenauswahlen entstehen. Das Prädiktor-Korrektor-Verfahren wird somit zehnmal iteriert. Die zehn Lösungen werden dann sukzessive einem lokalen Optimierer übergeben, welcher das Minimierungsproblem mit den zehn Startlösungen exakt löst und sich anschließend für die beste Lösung entscheidet.

2.5 Vorgehensweise für die nichtlineare Optimierung

2.5.1 Newton-Lagrange-Verfahren mit Armijo-Schrittweitensteuerung

Das Newton-Lagrange-Verfahren minimiert die Lagrange-Funktion lokal, gemäß der Iterationsvorschrift:

$$x^{k+1} = x^k - t_k (D^2 \mathcal{L}(x^k))^{-1} \nabla \mathcal{L}(x^k), \quad k = 0, 1, \dots$$

Der Startwert x^0 ist ein zulässiger Punkt, der aus dem Schätzverfahren resultiert, und t_k ist eine Schrittweite, die die Länge der Abstiegsrichtung $-(D^2 \mathcal{L}(x^k))^{-1} \nabla \mathcal{L}(x^k)$ kontrolliert. Als Abbruchkriterium wird

$$\|\nabla \mathcal{L}\| \leq \tau, \quad \tau > 0, \quad \wedge \quad D^2 \mathcal{L} \text{ positiv definit}$$

gewählt, wobei es nach dem folgenden Satz reicht, zu untersuchen, ob alle Untermatrizen $\mathcal{H}^{(i)}$ im Tangentialraum bezüglich der Nebenbedingungen positiv definit sind oder nicht:

Satz 2.1. *Es sei (f, x) eine Lösung des G -Problems. Falls*

(i) $\forall_i f^{(i)} \neq 0,$

(ii) *alle Matrizen $\mathcal{H}^{(i)}$ im Tangentialraum bezüglich der Nebenbedingungen positiv definit sind und*

(iii) *die Vektoren $A_i^T x^{(i)}$ linear unabhängig sind,*

dann ist die Hesse-Matrix $\nabla^2 G_{(f,x)(f,x)}$ im Tangentialraum am Minimum positiv definit, und die Lösung (f, x) ist ein striktes Minimum.

Schrittweitensteuerung Es kann vorkommen, daß die zulässige Abstiegsrichtung $s \in \mathbb{R}^{2n+\kappa+L}$ aus dem zulässigen Gebiet herausführt. Die neue Iterierte $(f, x)^{(neu)} := (f, x)^{(alt)} + s$ verletzt dann unter Umständen die Ungleichungsnebenbedingungen (2.18). In diesem Fall bricht der Algorithmus ab, da für negative Molenbrüche keine Gibbs-Energien berechnet werden können. Um diesen Effekt zu verhindern, empfiehlt sich die Dämpfung des Newton-Lagrange-Schrittes durch eine Schrittweite $\vartheta \in (0, 1]$:

$$(f, x)^{(neu)} := (f, x)^{(alt)} + \vartheta s.$$

Hier wird eine Armijo-Schrittweitensteuerung verwendet.

2.5.2 Innere-Punkt-Methode

Innere-Punkt-Methoden (auch Barriere-Methoden genannt) nähern sich dem Minimum einer Zielfunktion durch das innere des Polyeders, welcher den durch Ungleichheitsnebenbedingungen definierten zulässigen Bereich des Minimierungsproblems festlegt. Das Open-Source-Softwarepaket *IPOPT* [8], welches unter der *Eclipse Public License (EPL)* steht, implementiert ein derartiges Innere-Punkt-Verfahren und ist äußerst gut an die im Projekt vorhandene Datenstruktur anpaßbar. Auf die Zielfunktion wird bei Innere-Punkt-Methoden ein Strafterm bestehend aus dem Produkt eines Strafparameters $\nu > 0$ mit einem logarithmischen Term addiert:

$$\tilde{G}_\nu(X) := G(X) - \nu \sum_{i=1}^{n+\kappa} \ln X_i,$$

wobei X_i , $i = 1, \dots, n + \kappa$, die Komponenten des Vektors (f, x) sind. Der Strafparameter ν wird im Laufe des Verfahrens sukzessive verkleinert. Eine kontrollierte Schrittweitensteuerung sorgt dafür, daß der zulässige Bereich innerhalb des Verfahrens nie verlassen wird. Innere-Punkt-Verfahren unterscheiden sich in der Wahl der Schrittweitensteuerung. IPOPT verwendet eine Armijo-artige Schrittweitensteuerung, welche auch die Lagrange-Parameter der Ungleichheitsnebenbedingungen berücksichtigt. Außerdem hat es gegenüber dem klassischen Newton-Lagrange-Verfahren die folgenden zwei weiteren Vorteile:

1. Ist die Hesse-Matrix der Zielfunktion bezüglich des durch die Gleichheitsnebenbedingungen definierten Tangentialraums nicht positiv definit, so wird diese gestört, so daß sie positiv definit wird.
2. Findet die Schrittweitensteuerung keinen kleineren Zielfunktionswert in Richtung des aktuellen – Newton-ähnlichen – Abstiegs, so wird der Erhalt der Gleichheitsnebenbedingungen priorisiert und versucht, eine neue Iteration zu finden, welche diese exakter erfüllt als die vorherige.

3 Entwicklung eines neuen Ansatzes auf der Basis der chemischen Potentiale (GTT)

3.1 Berechnung des chemischen Gleichgewichts (CEP - chemical equilibrium problem) und des Phasengleichgewichts (PEP - phase equilibrium problem) durch den RAND-Algorithmus

Anstelle des G -Problems (Abschnitt 2.1.2) wird das sogenannte μ -Problem betrachtet, d.h. die Gibbs-Energie des Systems wird aus der gewichteten Summe der chemischen Potentiale aller Spezies im System berechnet und ins Minimum gebracht:

$$\begin{aligned} \min_{(f,x)} \quad & \left\{ G((f, x)) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} f_k^i \mu(x^{(i)})_k^i \right\}, \\ \text{wobei} \quad & \sum_{k=1}^{K^i} x_k^i = 1, \quad i = 1, \dots, n, \\ & \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_j f_k^i = b_j, \quad j = 1, \dots, L, \\ & f_k^i \geq 0, \quad x_k^i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad k = 1, \dots, K^i. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dabei sind $\mu(x^{(i)})_k^i$ die chemischen Potentiale der jeweiligen Phasenkonstituenten.

Zur Lösung des μ -Problems wird der *RAND*-Algorithmus [4–6] verwendet, welcher auf dem *Newton*-

Raphson-Algorithmus basiert und zum folgenden linearen Gleichungssystem führt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_l (a_k^i)_j f_k^i \eta_l + \sum_{i=1}^n u^i \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_j f_k^i &= \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_j f_k^i \mu_k^i + b_j - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_j f_k^i \\ \frac{1}{RT} \sum_{l=1}^L \eta_l \sum_{k=1}^{K^i} (a_k^i)_l f_k^i &= \frac{1}{RT} \sum_{k=1}^{K^i} f_k^i \mu_k^i, \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, L. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dabei sind δf_k^i die Veränderungen der f_k^i im *Newton-Raphson*-Algorithmus,

$$\delta f_k^i = f_k^i \left(\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^L (a_k^i)_j \eta_j + u^i - \frac{\mu_k^i}{RT} \right), \quad i = 1, \dots, n; \quad k = 1, \dots, K^i$$

mit

$$u^i = \frac{\sum_{k=1}^{K^i} \delta f_k^i}{\sum_{k=1}^{K^i} f_k^i}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Die Dimension der entsprechenden quadratischen $(L + n) \times (L + n)$ -Koeffizientenmatrix, also die Zahl von Variablen dieses Gleichungssystems, ist gleich der Summe der Anzahl von Systemkomponenten und der Anzahl von Phasen im Gleichgewicht.

Dieses lineare Gleichungssystem erfüllt nur notwendige Bedingungen für eine lokale Extremstelle oder einen Wendepunkt. Es wird nicht analysiert, ob die Funktion an der gefundenen Stelle ein Extremum oder einen Wendepunkt besitzt.

Die Hesse-Matrix zur Klassifikation von stationären Punkten bei mehrdimensionalen Extremwertproblemen mit Nebenbedingungen wird aus mehreren Gründen nicht bestimmt:

- Durch Überprüfung der Aktivitäten aller Phasen, die nicht im Gleichgewicht sind, lässt sich nachträglich die Lösung prüfen.
- Wenn alle Phasen ideal sind, aber eine falsche Auswahl von Phasen als Startwerte gewählt wird, hat die Überprüfung durch die Hesse-Matrix keine Bedeutung. Das Ergebnis wird ohne jegliche Warnung falsch. Hier aber kann die Kontrolle der Phasenaktivitäten die Gültigkeit der Lösung genau bestätigen oder widerlegen.
- Wenn nur eine Phase nicht ideal ist, wird die Untersuchung der Hesse-Matrix nur ein lokale Minimum garantieren.

In einem mehrphasigen thermodynamischen System und (oder) beim Vorhandensein mindestens einer nicht idealen Mischphase ist es notwendig, die relevanten Phasen und die Anfangswerte der Molzahlen aller Phasenkonstituenten für die Berechnung vorab zu bestimmen. Je besser die Startwerte festgelegt werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die gefundenen Molzahlen einem globalen Gleichgewicht entsprechen werden. Das Schätzverfahren von *Eriksson und Thompson* [3] wurde weiter entwickelt (es wurde ein Raster für die substitutionellen Mischphasen konstruiert) und wird für die Bestimmung der Startwerte angewendet.

3.2 Bestimmung der chemischen Potentiale der Phasenkonstituenten

Das chemische Potential (die partielle Gibbs-Energie) einer Phasenkonstituente k in der Phase i $\mu(x^{(i)})_k^i$ ist eine intensive Größe und kann durch die folgenden Relationen berechnet werden:

$$\mu_k^i = \frac{\partial (f^i G_m^i)}{\partial f_k^i} = G_m^i + \frac{\partial G_m^i}{\partial x_k^i} - \sum_{j=1}^{K^i} x_j^i \frac{\partial G_m^i}{\partial x_j^i},$$

dabei ist G_m^i molare Gibbs-Energie einer Phase i . Sie wird auch hier berechnet mithilfe der Gleichungen (2.3)–(2.13). Wenn die Phasenkonstituenten der Phase mittels verschiedener Untergitter (sublattices) beschrieben werden, wird die partielle Gibbs-Energie durch die folgende Gleichung berechnet:

$$\mu_k^i = G_m^i + \sum_{s=1}^{l^i} \left(\frac{\partial G_m^i}{\partial y_k^{s,i}} - \sum_{j=1}^{l^i} y_j^{s,i} \frac{\partial G_m^i}{\partial y_j^{s,i}} \right),$$

wobei die $y_j^{s,i}$ die Fraktionen der Komponenten j auf dem Untergitter s und die l^i die Anzahl der Untergitter in der Phase i darstellen. Die allgemeine Formel für die integrale molare Gibbs-Energie G_m^i besteht auch hier aus 3 Termen:

$$\begin{aligned} G_m^i &= G_m^{ref,i} + G_m^{id,i} + G_m^{ex,i}, \\ \text{mit } G_m^{ref,i} &= \sum_{k=1}^{K^i} (P(Y_{(k)}))^i G_k^{0,i}, \\ G_m^{id,i} &= \sum_{s=1}^{l^i} a^s \sum_{j=1}^{c^s} y_j^s \ln y_j^s, \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dabei sind die $(P(Y_{(k)}))^i$ jeweils Produkte der Fraktionen von Sublattice-Komponenten über alle Untergitter, die einer Phasenkonstituente entsprechen. Die Produkte sind die Gewichtsfaktoren für die molaren Gibbs-Energien $G_k^{0,i}$ der einzelnen Phasenkonstituenten.

Die Exzess-Gibbs-Energie $G_m^{ex,i}$ in der Form des Redlich-Kister-Muggianu-Polynoms (allerdings mit den Site Fractions $y_j^{s,i}$ als Variablen) kann binäre, ternäre oder quaternäre Interaktionen beinhalten, wurde aber im Rahmen dieses Projektes für das Untergitter-Modell nicht betrachtet.

3.3 Schätzverfahren von *Eriksson und Thompson*

Die Anzahl P der möglichen Phasen in einem System ist fast immer größer als die maximale Anzahl P_{max} der Phasen, die laut der Phasenregel von *Gibbs* im Gleichgewicht erlaubt ist. Es wird immer einen Satz von Phasen geben, die im Gleichgewicht nicht vorkommen, deren Phasenmengen also wirklich, und nicht nur approximativ, NULL sind. Es gilt: $P_{max} = L$ mit $L = \text{Anzahl der Systemkomponenten}$. Darüber hinaus ist die Anzahl der im Gleichgewicht tatsächlich vorkommenden Phasen P_{ggw} im Allgemeinen sogar kleiner als diese Maximalzahl.

Es ist daher nötig, dem eigentlichen Minimierungsalgorithmus eine Programmstufe vorzuschalten, die aus den möglichen zunächst die "wahrscheinlichen" Phasen herausfiltert. Damit wird der Gesamtrechneprozess beschleunigt, denn durch die Vorauswahl der Phasen wird es möglich, die Anzahl der Durchläufe durch den vollen Minimierungsalgorithmus klein zu halten. Im optimalen Fall wird sogar nur ein oder sogar kein Durchlauf nötig sein, letzteres, wenn alle Phasen stöchiometrisch sind und kein unterbestimmtes System betrachtet wird.

Wenn allerdings die Anfangsmolzahlen der Phasenkonstituenten nicht korrekt geschätzt werden, können lokale Minima gefunden werden, die inkorrekte, d.h. meta-stabile Phasenkonstellationen ergeben. *Eriksson und Thompson* [3] entwickelten eine Methode, die Schätzwerte von Anfangszusammensetzungen für die Gleichgewichtsberechnung bereitstellt.

Die Vorauswahl nach *Eriksson und Thompson* basiert auf einer Methode, die als erste Näherung von stöchiometrischen Verbindungen ausgeht. Das Verfahren wird dadurch rein linear und entsprechend schnell. Dabei wird bei Mischphasen allerdings nur auf die reinen Phasenkonstituenten zurückgegriffen.

Im ersten Schritt der Schätzung wird angenommen, dass die stabilste Phasenkombination aus den reinen Komponenten des Systems besteht. Wenn es solche nicht gibt, werden beliebige Phasenkonstituenten gewählt, die aber die Massenbilanz erfüllen. Als Beispiel s. Abbildung 3.1: $A - B$ System, G_A^0 und G_B^0 - die Gibbs-Energien der reinen Systemkomponenten. Zum korrekten Vergleich der Phasen untereinander muss jede Phase auf ein Mol Atome umgerechnet werden. Entsprechend müssen auch

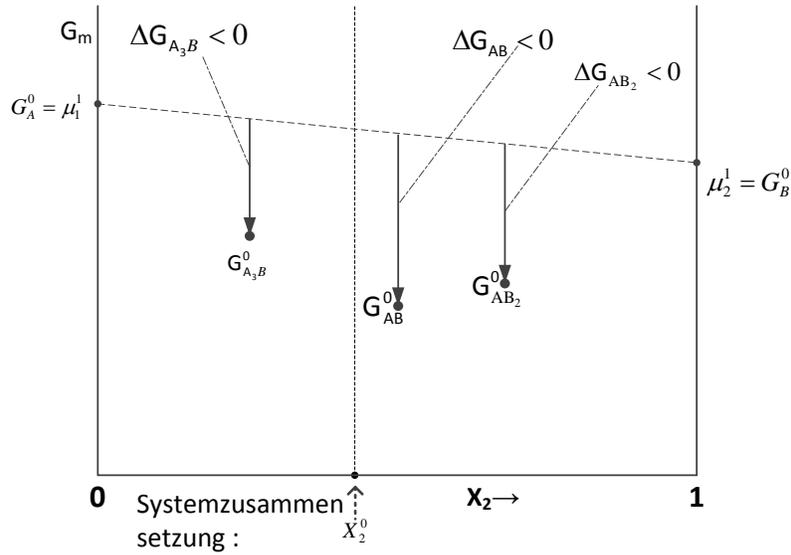


Abbildung 3.1: Das lineare Schätzverfahren nach *Eriksson und Thompson* für ein Stoffsystem mit fünf stöchiometrischen Verbindungen: A , A_3B , AB , AB_2 , B .

die Gibbs-Energien skaliert werden. Die Gibbs-Energien der Systemkomponenten sind linear unabhängig. Deshalb ist es möglich, diese Werte in einem *Potentialebene - Verfahren* zu benutzen, in dem alle Differenzen zwischen den Gibbs-Energien und der Potentialebene erhalten bleiben. Es wird berechnet, wie weit die nicht stabilen Phasen von der Potentialebene nach oben weg liegen, bzw. wie weit stabilere Phasen nach unten weg liegen. Beispiel (3.1): Tangentialebene aufgespannt durch G_A^0 und G_B^0 . $\Delta G_{AB_2} = G_{AB_2}^0 - 0.33333\mu_1^1 - 0.66667\mu_2^1$, $\Delta G_{AB} = \dots$, entsprechend: $\Delta G < 0$ für A_2B , aber auch für AB und AB_2 .

Im nächsten Schritt ersetzt die Phase mit der größten Differenz ΔG eine der augenblicklich gewählten Konstituenten in der vorherigen Schätzung. Dadurch wird eine neue Potentialebene bestimmt. Dabei muss die Massenbilanz für die neue Phasenkonstellation erfüllt sein. Im Beispiel muss also die Verbindung AB mit der Komponente A gemeinsam betrachtet werden. Dann wird wieder berechnet, wie weit die übrigen Phasen vom Gleichgewicht weg sind. Die Phasen mit den größten Differenzen der Gibbs-Energien ersetzen auf diese Weise systematisch die höher liegenden. Der Prozess wiederholt sich solange, bis die optimale Kombination von Phasen gefunden wird, also die, bei der kein ΔG -Wert < 0 ist. Eine detaillierte Beschreibung der *Potentialebene*-Methode liegt in [3] vor.

In Bezug auf die Mischphasen decken die festliegenden reinen Phasenkonstituenten den möglichen Zusammensetzungsraum der jeweiligen Mischphase meist unzureichend ab. Dies gilt insbesondere, wenn die entsprechende Mischphase eine einfache substitutionelle Lösung ist, denn dann liegen die Zusammensetzungen der Phasenkonstituenten jeweils genau in den "Ecken" des erlaubten Zusammensetzungsraums der jeweiligen Phase (s. Abbildung 3.2). In Folge wird der eigentliche Mischungsbereich bei endlichen Zusammensetzungen (Molenbrüchen) für die Abschätzung ignoriert. Es kommt daher fast zwangsläufig dazu, dass eine Mischphase mit zu geringer Wichtung aus dem Schätzalgorithmus herauskommt, da die Beiträge der idealen Gibbs-Energie (bei endlichen Zusammensetzungen immer negativ!) und auch der Exzess-Gibbs-Energie (oft negativ) nicht berücksichtigt werden (s. Abbildung 3.3). In der Folge muss der eigentliche Gibbs-Minimierer mehrfach mit jeweils anderen Phasenkombinationen durchlaufen werden, bis dann die richtige Phasenkombination zum wahren Gesamtminimum der Gibbs-Energie führt.

Um dieses zeitaufwändige "Fehlverhalten" mit größerer Wahrscheinlichkeit zu vermeiden, wird im neuen Ansatz durch Vorgabe eines Rasters für die substitutionellen Mischphasen ein Satz von "künstlichen" stöchiometrischen Phasen mit fixen Zusammensetzungen konstruiert. Die Rasterung wurde von *Chen u. a.* [7] bereits 1993 sowohl für die Phasenauswahl als auch für die Lösung des "*miscibility gap*" - Problems zur Schätzung der Anfangsmolzahlen der Phasenkonstituenten vorgeschlagen. Auf diese Weise werden die Beiträge von G^{id} und G^{ex} für Zusammensetzungen, die nicht den reinen Phasenkonstituenten entsprechen,

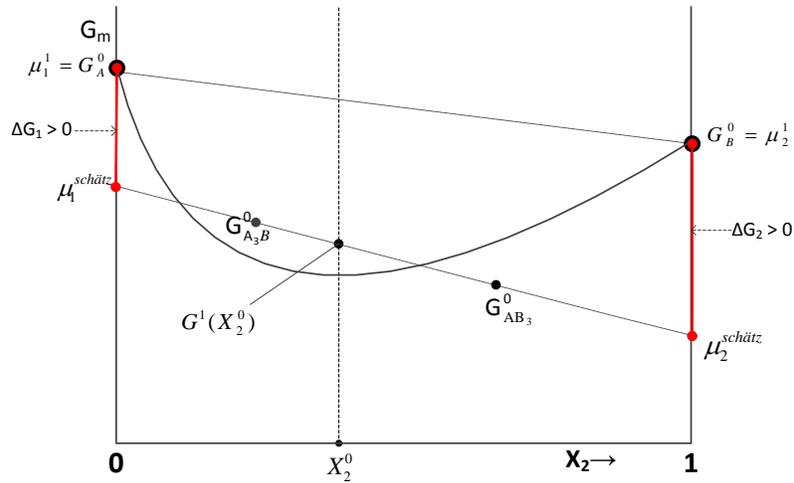


Abbildung 3.2: Die Mischphase wird nur durch die beiden reinen Komponenten A und B berücksichtigt. Das ergibt am Ende des Schätzverfahrens die falsche Phasenkonstellation, nämlich die beiden Verbindungen A_3B und AB_3 , weil alle Werte auf der Kurve für die Mischphase unberücksichtigt bleiben.

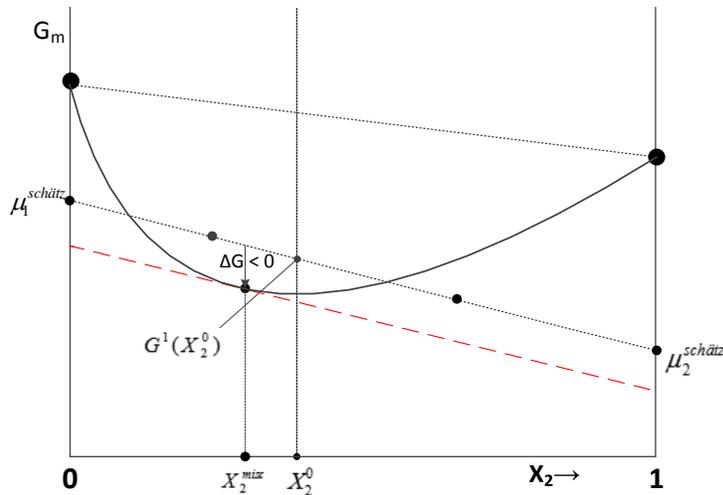


Abbildung 3.3: Erst die nachträgliche Überprüfung der Phasenaktivität der Mischphase zeigt, dass sie berücksichtigt werden muss, denn die Aktivität wird größer als 1 ($\Delta G < 0$).

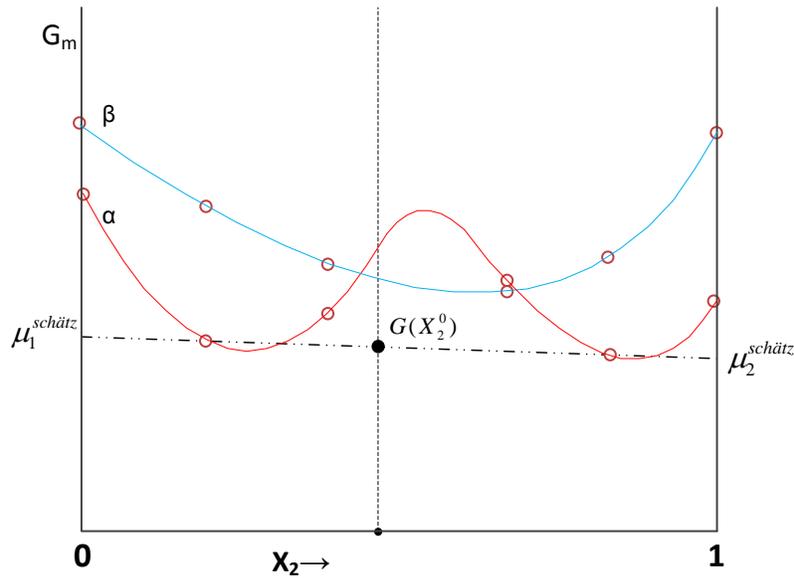


Abbildung 3.4: Startsituation beim approximativen Verfahren mit zwei Phasen, von denen eine eine Mischungslücke hat. Es werden insgesamt 12 künstlichen stöchiometrischen Phasen berücksichtigt.

explizit und vollständig korrekt berücksichtigt. Die Approximation besteht lediglich darin, dass nicht jede beliebige mögliche Zusammensetzung berücksichtigt wird, sondern nur der Satz deren, die sich aus dem Raster ergeben. Alle Phasen werden gleichzeitig betrachtet (siehe Abbildung 3.4). Die künstlichen und die echten stöchiometrischen Phasen können dann gemeinsam im Erikssonschen linearen Schätzverfahren verwendet werden. Am Ende erhält man allerdings nicht schon die gesuchte Antwort, sondern den Satz von echten und künstlichen stöchiometrischen Verbindungen, die dem gesuchten Gleichgewicht am nächsten kommen. Das korrekte Endergebnis wird erst gefunden, wenn man die Zusammensetzungen der approximierten Mischphasen als Startwerte in einem Durchlauf des vollständigen G-Minimierers unter Berücksichtigung der kontinuierlichen Änderung der Zusammensetzung der Mischphasen benutzt.

4 Ergebnisse SCAI

Die BePhaSys-Software wurde bereits während der Entwicklung umfangreich evaluiert und getestet.

4.1 Testmethodik

4.1.1 Unit-Tests

Basierend auf Boost.Test wurde eine Testumgebung eingerichtet, die jedes entwickelte Modul auf Vollständigkeit und Zuverlässigkeit testet. In Konsequenz bedeutet dies, dass jede C++-Klasse eine zugehörige Testklasse besitzt, die unterschiedliche Aspekte der Klasse testet:

- **Sanity Test:** Test, ob eine neu erzeugte Klasse vollständig und korrekt initialisiert worden ist.
- **Korrektheitstest:** Überprüfung, ob alle öffentlichen Methoden korrekt arbeiten. Hierzu werden alle Methoden mit sinnvollen Eingaben aufgerufen und das zurückgegebene Ergebnis auf Korrektheit überprüft.
- **Fehlertest:** Alle öffentlichen Methoden werden unter Fehlerbedingungen getestet, sodass die korrekte Fehlerbehandlung (Fehlermeldung, Ergebnis, Programmabbruch) überprüft werden kann.



Abbildung 4.1: Doxygen-Dokumentation zweier Funktionen.

4.1.2 Integrationstest

Das Zusammenspiel der Module wird in einem Integrationstest überprüft. Hierzu wurde vom Projektpartners GTT eine Testsuite aus 87 Eingabedatensätzen erstellt, die komplett durchgerechnet wird. Als Ergebnis wird ein Testreport im html-Format erzeugt, der die Ergebnisse der Berechnung übersichtlich dokumentiert (siehe Abschnitt 4.3).

4.1.3 Speicherverwaltung-Test

Um zu überprüfen, ob die C++ Speicherverwaltung der BePhaSys Software korrekt implementiert worden ist, wird der Integrationstest unter Kontrolle des valgrind-Werkzeugs (www.valgrind.org) durchgeführt. Dieses überprüft verschiedene Fehlerquellen, so u.a.:

- Zugriff auf nicht initialisierte Variable
- Korrekte Freigabe aller allozierten Speicherbereiche (memory leaks).

4.2 Dokumentation

Die gesamte Software des BePhaSys Projektes wurde durchgehend mittels doxygen-Richtlinien dokumentiert. Hierzu wird der Quellcode mittels Sonderzeichen

```
///  
oder  
/** */
```

mit Kommentaren instrumentiert:

- Klassen erhalten eine Beschreibung des Zwecks und des Autors des Codes
- Variablen erhalten eine Beschreibung ihres Zwecks
- Methoden, ihre Parameter und die Ausgabewerte werden dokumentiert.

Doxygen erstellt wahlweise eine Website mit aktiven Links zwischen den Moduln oder ein Testdokument (z.B. im pdf-Format). Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Dokumentation.

4.3 Testfälle

4.3.1 Standardsysteme

Für die Berechnungen mit dem neuen Code wurden vier Standardsysteme mit drei Subsystemen ausgewählt. Diese sind:

- Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff (C-H-O-N) mit den Subsystemen C-H-O und H-O
- Argon-Kupfer-Schwefel-Sauerstoff (Ar-Cu-S-O) mit dem Subsystem Cu-S-O
- Silicium-Kohlenstoff-Sauerstoff (Si-C-O)
- Bismut-Blei-Zinn (Bi-Pb-Sn)

Jedes System hat seine spezifischen Besonderheiten, die bestimmte Anforderungen an den Code stellen. Das erste System (C-H-O-N) liefert bei hohen Temperaturen reine homogene Gasgleichgewichte, die nur von der Zusammensetzung und dem Gesamtdruck abhängen. Bei hohen Temperaturen geht es vor allem darum, dass die thermische Dissoziation sowohl von H₂O als auch von CO₂ sowie die Bildung von NO_x-Verbindungen richtig wiedergegeben wird. Im Untersystem C-H-O können bei mittleren und niedrigen Temperaturen verschiedene stöchiometrische kondensierte Phasen (Graphit, Diamant, Wasser) zusammen mit dem Gas auftreten, während im H-O System nur Wasser als kondensierte Phase möglich ist. Alle Fälle müssen eindeutig berechenbar sein.

Das zweite System (Ar-Cu-S-O) zeichnet sich dadurch aus, dass es bei Vorhandensein von Argon (Ar) immer eine Gasphase ausbildet, während ohne Argon die Bildung einer Gasphase stark von der Systemzusammensetzung, der Temperatur und dem Gesamtdruck abhängt. Ausserdem kann es in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu Gleichgewichten kommen, die es nicht erlauben, die chemischen Potentiale aller Systemkomponenten zu berechnen. Ähnlich verhält sich auch das dritte System (Si-C-O).

Das vierte System (Bi-Pb-Sn) ist von gänzlich anderer Natur, da hier alle Phasen Mischphasen sind, in denen jeweils alle Systemkomponenten als Phasenkonstituenten auftreten. Hier ist das Funktionieren der neuen Schätzmethode von größter Wichtigkeit, da mehrere Phasen metastabile Mischungslücken aufweisen.

4.3.2 Testfall mit Untergitter

Weiterhin wurde das System Cobalt-Chrom-Eisen (Co-Cr-Fe) ausgewählt, bei dem für eine Phase, die sogenannte σ -Phase, ein komplexeres Gibbs-Modell zu verwenden war, das sogenannte *Untergitter-Modell*. Das System stellt eine wesentliche Teilmenge der Komponenten magnetischer Stähle dar. Außerdem führt die Kombination der Elemente Fe und Cr schon bei mittleren Temperaturen zur Entmischung der kubisch-raumzentrierten Phase (BCC_A2).

Beim Untergitter-Modell [10] werden anstelle der Molenbrüche sogenannte *Site Fractions* betrachtet, die die Besetzung von Untergitterplätzen, möglicherweise mit Leerstellen, beschreiben. Im Falle von Co-Cr-Fe gibt es in der σ -Phase drei Untergitter, nämlich ein Co-Cr-, ein Cr- und ein Co-Cr-Fe-Untergitter. Die *Site Fractions* werden mit y_c^s , $c = 1, \dots, C(s)$, $s = 1, \dots, S$, bezeichnet, wobei S für die Anzahl an Untergitter (hier 3) und $C(s)$ für die Anzahl an Komponenten eines Untergitters s (hier 2, 1 und 3) stehen. Insgesamt ergeben sich daraus $2 \cdot 1 \cdot 3 = 6$ Phasenkonstituenten, die sich aus der Phasenformel $(\text{Co,Fe})_5(\text{Cr})_2(\text{Co,Fe,Fe})_8$ leicht ablesen lassen.

Die zugehörige Phasen-Gibbs-Funktion sieht wie folgt aus (vgl. Gleichung (3.3)):

$$\begin{aligned}
 G^\sigma(y) &:= y_{\text{Co}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Co}}^3 G_1^0 + y_{\text{Co}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Cr}}^3 G_2^0 + y_{\text{Co}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Fe}}^3 G_3^0 \\
 &+ y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Co}}^3 G_4^0 + y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Cr}}^3 G_5^0 + y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Cr}}^2 y_{\text{Fe}}^3 G_6^0 \\
 &+ RT \sum_{s=1}^S a_s \sum_{c=1}^{C(s)} y_c^s \ln y_c^s.
 \end{aligned}$$

Dabei sind die G_k^0 , $k = 1, \dots, 6$, die Standard-Gibbs-Energien der sechs Phasenkonstituenten und a_s , $s = 1, \dots, S$, Koeffizienten, die die Stöchiometrie eines Untergitters beschreiben. Um genauere Phasenbeschreibungen zu erhalten, sind auch RKMP-Terme, die von den Site Fractions abhängen, möglich, die allerdings im Rahmen dieses Projekts noch nicht involviert sind.

4.3.3 Anwenderfall: Calcium-Aluminium-Silicium-Sauerstoff (Ca-Al-Si-O)

Als industrierelevanter Anwenderfall wurde das System Calcium-Aluminium-Silicium-Sauerstoff (Ca-Al-Si-O) betrachtet.

Dieses System, bezogen auf die drei oxidischen Basis-Komponenten Al_2O_3 , CaO und SiO_2 , ist das Zentralsystem einer umfassenden Oxid-Datenbank, die sehr weitreichende Anwendung in der industriellen Praxis findet. Ganz gleich, ob in der Zementherstellung (zusammen mit FeO und Fe_2O_3), als metallurgisches Schlackensystem (mit MgO und anderen Komponenten) oder als Aschensystem (zusammen mit Alkali-Komponenten) sowohl im Bereich der Kohleverbrennung als auch der -vergasung spielt dieses System eine wesentliche Rolle und wurde daher als Anwenderfall ausgewählt. Da die Schmelze in diesem System mit dem Modell der nicht-idealen Assoziat-Lösung beschrieben wird, ist es auch von der mathematisch-algorithmischen Seite her von Interesse, stellt es doch besondere Ansprüche bei der korrekten Behandlung der Massenbilanzen.

Eine weitere Besonderheit dieses Systems ist, daß die Anzahl und Art der Systemkomponenten variiert werden kann: Zum einen können die vier Elemente Ca, Al, Si und O verwendet werden, zum anderen aber auch die Basiskomponenten CaO , SiO_2 und Al_2O_3 , aus denen sich sämtliche Phasenkonstituenten darstellen lassen. Es wurde verifiziert, daß das Ergebnis der Gibbs-Minimierung unabhängig von dieser Wahl der Systemkomponenten ist.

4.4 Ergebnisse der Testfälle

Insgesamt ergaben sich, basierend auf 80 Eingabedatensätzen (vgl. Abschnitt 4.1.2), 80 Testfälle, deren Ergebnisse in Abbildung 4.2 veranschaulicht sind: In grün werden korrekte Testläufe dargestellt, gelbe Ergebnisse sind ohne Fehler durchgelaufen, haben jedoch Abweichungen zu den FactSage Referenzrechnungen ergeben und rot markierte Tests wurden mit einem Fehler abgebrochen.

Im folgenden wird für vier Testfälle jeweils eine Ergebnisdatei angegeben, in der für jede aktive Phase die Molzahlen, Molenbrüche und Aktivitäten der Phasenkonstituenten sowie die minimale Gibbs-Energie und andere chemische Eigenschaften wiederzufinden sind:

1. Bi-Pb-Sn, 373.15 K, 1 bar, 0.1 mol Bi, 0.4 mol Pb, 0.5 mol Sn:

T = 373.15 K
P = 1 bar
V = 0 dm³

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Bi	0.1
Pb	0.4
Sn	0.5

PHASE: BCT_A5	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Bi	0.00594701	0.0129315	0.0986737
Pb	0.00257774	0.00560514	0.401809
Sn	0.451363	0.981463	0.98299
TOTAL:	0.459888	1	1

PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Bi	0.094053	0.174136	0.0703081
Pb	0.397422	0.735814	0.718341
Sn	0.0486372	0.0900502	0.460423
TOTAL:	0.540112	1	1

BePhaSys Integration Test - Mozilla Firefox

file:///home/kraemerf/eclipse-workspace-bephasys/BePhaSys/bephasys.html

BePhaSys Integration Test

Date: 09.12.2013 / Time: 10:17:43 / Host: grandt

#	Testcase	Temp (K)	Educts	Grid Size	Phase Selection	Result	Newton Iterations	Time(msec)		
								Total	Estimation	Solver
1	BiPbSn.dat	400	0.3 / 0.5 / 0.2	10	+	++	5	480	313	167
2	BiPbSn.dat	373.15	0.5 / 0.4 / 0.1	10	+	++	27	407	73	334
3	BiPbSn.mit.Gas.dat	3000	0.3 / 0.5 / 0.2	[1]	+	++	2	177	86	91
4	BiPbSn.tern.dat	373.15	0.3 / 0.3 / 0.4	10	+	++	0	112	75	37
5	CuSO.dat	1000	4 / 1.5 / 7	[1]	+	++	4	217	64	153
6	CHO.dat	300	15 / 20 / 5	[1]	+	++	3	266	99	167
7	OH.dat	330	1 / 1	[1]	+	++	44	360	16	344
8	ArCuSO.dat	1500	10 / 15 / 20	[1]	+	++	3	31	26	5
9	Si-O-C-FACT1.dat	500	1 / 1	[1]	+	++	[LP]	2	1	1
10	Si-O-C-FACT2.dat	500	1 / 1 / 1	[1]	+	++	1	70	66	4
11	Si-O-C-FACT2.dat	500	5 / 6 / 2	[1]	+	++	1	72	68	4
13	BiPbSn.dat	373.15	0.6 / 0.1 / 0.3	10	+	++	0	101	50	51
14	BiPbSn.dat	373.15	0.45 / 0.35 / 0.2	10	+	++	0	160	89	71
15	BiPbSn.dat	373.15	0.5 / 0.5	10	+	++	2	34	28	6
16	BiPbSn.dat	373.15	0.6 / 0.25 / 0.15	10	+	++	4	177	90	87
17	BiPbSn.dat	373.15	0.5 / 0.4 / 0.1	10	+	++	27	386	52	334
18	BiPbSn.dat	373.15	0.5 / 0.48 / 0.02	10	+	++	1	112	92	20
19	BiPbSn.dat	373.15	0.7 / 0.3	10	+	++	1	38	29	9
20	BiPbSn.dat	373.15	0.33 / 0.64 / 0.03	10	+	++	0	94	93	1
21	BiPbSn.dat	373.15	0.4 / 0.5 / 0.1	10	+	++	10	151	87	64
22	BiPbSn.dat	373.15	0.3 / 0.3 / 0.4	10	+	++	11	84	58	26
23	BiPbSn.dat	373.15	24 / 17 / 59	10	+	++	11	192	88	104
24	BiPbSn.dat	373.15	25 / 70 / 5	10	+	++	9	427	89	338
25	BiPbSn.dat	373.15	0.3 / 0.5 / 0.2	10	+	++	3	113	94	19
26	BiPbSn.dat	373.15	0.09 / 0.11 / 0.8	10	+	++	2	151	91	60
27	BiPbSn.dat	373.15	0.07 / 0.13 / 0.8	10	+	++	1	118	52	66
28	BiPbSn.dat	373.15	0.1 / 0.4 / 0.5	10	+	++	2	99	86	13
29	BiPbSn.dat	373.15	0.2 / 0.75 / 0.05	10	+	++	0	91	90	1
30	BiPbSn.dat	373.15	0.11 / 0.8 / 0.09	10	+	++	5	107	92	15
31	BiPbSn.dat	373.15	0.55 / 0.45	10	+	++	10	38	28	10
32	BiPbSn.dat	373.15	1	10	+	++	[LP]	2	1	1
50	ACS22.dat	1700	0.4 / 0.37 / 0.23	10	[+] 2CaO.AI2O3.SiO2 gehemlt [+] Slag	0.762229	0	16684	16358	326
51	ACS22.dat	500	4 / 6	10	+	++	[LP]	5	4	1
52	ACS22.dat	500	1 / 2 / 3	10	+	++	[LP]	9000	8999	1
53	ACS22.dat	500	14 / 11 / 75	10	+	++	[LP]	9005	9004	1
54	ACS22.dat	1700	18 / 35 / 47	10	2 != 3 [-] CaO.SiO2 pseudowollast	0.528039	0	25463	25002	461
55	ACS22.dat	500	25 / 25 / 50	10	+	++	[LP]	8984	8983	1
56	ACS22.dat	1700	25 / 50 / 25	10	+	++	[LP]	8922	8921	1
57	ACS22.dat	1700	30 / 8 / 62	10	1 != 3 [-] 2CaO.SiO2 alpha prime [+] CaO.AI2O3 [+] 12CaO.7Al2O3 [+] Slag	0.344322	0	41433	41399	34
58	ACS22.dat	500	3 / 3 / 4	10	+	++	[LP]	8976	8975	1
59	ACS22.dat	500	77 / 6 / 17	10	+	++	[LP]	9174	9173	1
60	ACS22.dat	1700	9 / 53 / 38	10	+	0.455909	0	15041	12321	2720
61	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.01 / 0.01 / 0.98	10	+	++	0	24	21	3
62	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.05 / 0.949 / 0.001	10	+	++	4	25	19	6
63	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.47 / 0.27 / 0.26	10	+	++	3	30	19	11
64	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.32 / 0.59 / 0.09	10	+	++	2	37	28	9
65	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.24 / 0.01 / 0.75	10	+	++	3	40	28	12
66	BiPbSn.Misch_Lueck_BCT_A5_onePhase.dat	373.15	0.001 / 0.25 / 0.749	10	+	++	12	53	31	22
67	BiPbSn.Misch_Lueck_HCP_A3_onePhase.dat	373.15	0.001 / 0.06 / 0.939	10	+	++	0	20	19	1
68	BiPbSn.Misch_Lueck_HCP_A3_onePhase.dat	373.15	0.01 / 0.94 / 0.05	10	+	++	0	27	20	7
69	BiPbSn.Misch_Lueck_HCP_A3_onePhase.dat	373.15	0.3 / 0.55 / 0.15	10	+	++	3	28	17	11
70	BiPbSn.Misch_Lueck_HCP_A3_onePhase.dat	373.15	0.01 / 0.215 / 0.775	10	+	++	3	29	18	11
71	BiPbSn.Misch_Lueck_HCP_A3_onePhase.dat	373.15	0.48 / 0.26 / 0.26	10	+	++	4	31	17	14
72	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.01 / 0.03 / 0.96	10	+	++	0	21	19	2
73	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.01 / 0.5 / 0.49	10	+	++	4	39	28	11
74	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.45 / 0.53 / 0.02	10	+	++	5	40	26	14
75	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.25 / 0.01 / 0.74	10	+	++	2	38	28	10
76	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.015 / 0.08 / 0.905	10	+	++	2	38	28	10
77	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.8 / 0.1 / 0.1	10	+	++	3	38	20	18
78	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.33333 / 0.33333 / 0.33334	10	+	++	3	38	20	18
79	BiPbSn.Misch_Lueck_Rombo_onePhase.dat	373.15	0.03 / 0.9 / 0.07	10	+	++	3	39	22	17
80	CoCrFe.SIGMA15.dat	400	0.2 / 0.3 / 0.5	10	+	++	10	1338	608	730
81	CoCrFe.SIGMA15.dat	1073	0.19949 / 0.50206 / 0.29845	10	+	5.4863e-06	5	1253	1152	101

Abbildung 4.2: Zwei Ausschnitte aus dem Ergebnisbericht des Integrationstests.

```

*****
  CP   H       S       G       V
  J.K-1 J       J.K-1   J       dm3
*****
36.6392 3435.53 68.9994 -22311.6 0

```

2. Ar-Cu-S-O (ohne Ar), 1000 K, 1 bar, 1 mol CuO, 1.5 mol CuS, 0.5 mol Cu₂SO₄:

T = 1000 K
P = 1 bar
V = 90.0731 dm³

```

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/mol
CuO_tenorite(s)          1
CuS_covellite(s)         1.5
Cu2S04_solid(s)          0.5

```

```

PHASE:  gas_ideal      mol      bar
0        2.31732e-15    2.13909e-15    2.13909e-15
02       2.00252e-10    1.84849e-10    1.84849e-10
03       2.36729e-26    2.18521e-26    2.18521e-26
S        3.41992e-14     3.15688e-14    3.15688e-14
S2       2.18835e-11    2.02004e-11    2.02004e-11
S3       7.79258e-18    7.19321e-18    7.19321e-18
S4       1.02357e-23    9.44842e-24    9.44842e-24
S5       1.07531e-29    9.92599e-30    9.92599e-30
S6       1.02435e-34    9.4556e-35     9.4556e-35
S7       2.52329e-40    2.32921e-40    2.32921e-40
S8       3.11099e-46    2.87171e-46    2.87171e-46
S0       1.52653e-07    1.40911e-07    1.40911e-07
S02      1.0833         0.999975       0.999975
S03      2.6629e-05       2.45808e-05    2.45808e-05
SS0      6.15865e-10       5.68495e-10    5.68495e-10
Cu        1.46685e-11       1.35402e-11    1.35402e-11
Cu2       2.20233e-17       2.03293e-17    2.03293e-17
CuO       1.41756e-16        1.30853e-16    1.30853e-16
CuS       3.68744e-14       3.40382e-14    3.40382e-14
TOTAL:    1.08332         1              1

```

```

                                mol      ACTIVITY
Cu2O_solid(s)                   0.833325      1
Cu2S_solid-c(s3)                 0.916675      1

```

```

*****
  CP   H       S       G       V
  J.K-1 J       J.K-1   J       dm3
*****
204.638 -409991 688.767 -1.09876e+06 90.0731

```

Mole fraction of system components:

```

  gas_ideal
Cu    4.52478e-12
S     0.333331
O     0.666669

```

3. Ca-Al-Si-O, 500 K, 1 bar, 3 mol Al₂O₃, 3 mol SiO₂, 4 mol CaO:

T = 500 K
P = 1 bar
V = 0 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Al2O3	3
SiO2	3
CaO	4

	mol	ACTIVITY
Al2O3_alpha	2	1
CaO.SiO2_wollastonite	2	1
2CaO.Al2O3.SiO2_gehlenit	1	1

```
*****
  CP   H           S           G           V
  J.K-1 J           J.K-1     J           dm3
*****
688.921 -1.0473e+07 796.907 -1.08715e+07 0
```

4. Co-Cr-Fe, 400 K, 1 bar, 0.2 mol Co, 0.3 mol Fe, 0.5 mol Cr:

T = 400 K
P = 1 bar
V = 0 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Co	0.2
Fe	0.3
Cr	0.5

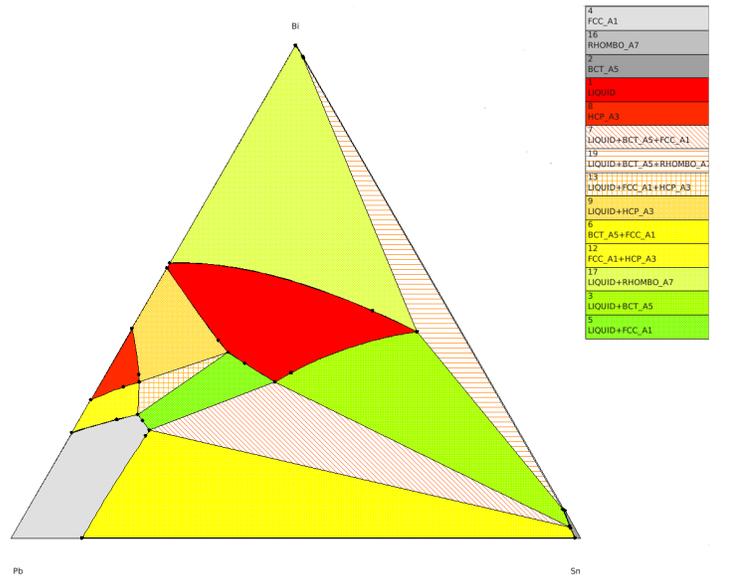
PHASE: SIGMA:30	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Co5Cr2Co8	0.000498343	0.00747515	5.47128e-32
Co5Cr2Cr8	0.0265538	0.398307	0.11185
Co5Cr2Fe8	0.0115716	0.173574	5.58843e-09
Fe5Cr2Co8	0.000361824	0.00542737	4095.26
Fe5Cr2Cr8	0.0192795	0.289193	5.04184e-06
Fe5Cr2Fe8	0.00840159	0.126024	0.00790987
TOTAL:	0.0666667	1	1

```
*****
  CP   H           S           G           V
  J.K-1 J           J.K-1     J           dm3
*****
1.02873 2403.87 9.44207 -1372.96 0
```

4.5 Phasendiagramme

Zur Visualisierung der Phasendiagramme für Dreistoffsysteme wurden verschiedene graphische Werkzeuge entwickelt.

Ein Phasendiagramm zeigt die Phasenkonstellation eines thermodynamischen Dreistoffsystems bei konstanter Temperatur und Druck für alle Stoffkonzentrationen an. Abbildung 4.3 zeigt ein mithilfe von BePhaSys erstelltes Phasendiagramm zusammen mit dem Referenzergebnis von FactSage für das Beispiel



Bi - Pb - Sn
400 K, 1 atm

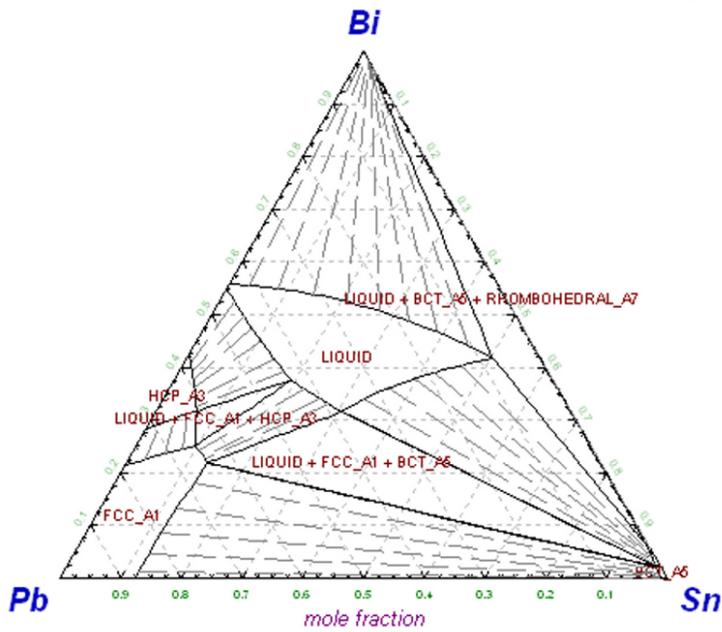


Abbildung 4.3: Phasendiagramm für Bi-Pb-Sn bei 400 K und 1 bar im Vergleich zu FactSage.

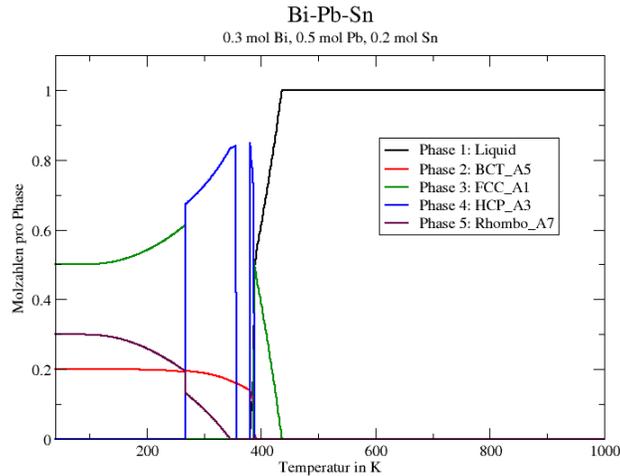


Abbildung 4.4: Phasenverteilungsdiagramm für Bi-Pb-Sn bei 1 bar und konstanter Zusammensetzung: Hier ist die Molzahl jeder Phase gegen die Temperatur aufgetragen.

Bi-Pb-Sn. Ebenfalls wurden korrekte Phasendiagramme für das System Cu-S-O und den Anwenderfall (Ca-Al-Si-O) erstellt.

Außerdem wurde für das System Bi-Pb-Sn ein Diagramm erstellt, wo für eine gegebene Systemzusammensetzung und bei konstantem Druck die Molzahl jeder Phase gegen die Temperatur aufgetragen ist. Überall, wo die Molzahl einer Phase gleich null wird, erfahren die Kurven für die anderen Phasen eine Richtungsänderung. Dies ist in Abbildung 4.4 veranschaulicht.

5 Dokumentation der von SCAI entwickelten Software

Innerhalb des Projektes BePhaSys wurde vom Projektpartner SCAI eine umfangreiche Softwarebibliothek in der Programmiersprache C++ entwickelt. Der Kern dieser Software ist der BePhaSys-Solver, der für ein thermo-dynamisches System und einen Satz an Eingabeparametern, bestehend aus den Stoffmengen, dem Umgebungsdruck und der Temperatur die Phasenzusammensetzung sowie die minimale Gibbs-Energie berechnet.

	Anzahl Klassen	Anzahl Zeilen
BePhaSys	84	36934
Optimierungs-Framework	18	6551
Test	65	16869
Phasendiagramm	12	2985
Summe	179	63339

Tabelle 5.1: Umfang der Software zum Zeitpunkt des Projektendes.

Darauf aufsetzend wurden verschiedene Test- und Visualisierungssysteme entwickelt, mit dem die Korrektheit des Solvers überprüft und die Ergebnisse graphisch dargestellt werden können. Der Umfang der Software zum Zeitpunkt des Projektendes ist in Tabelle 5.1 angegeben.

5.1 Schichtenmodell

Die BePhaSys-Software wurde in funktionalen Schichten aufgebaut, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind.

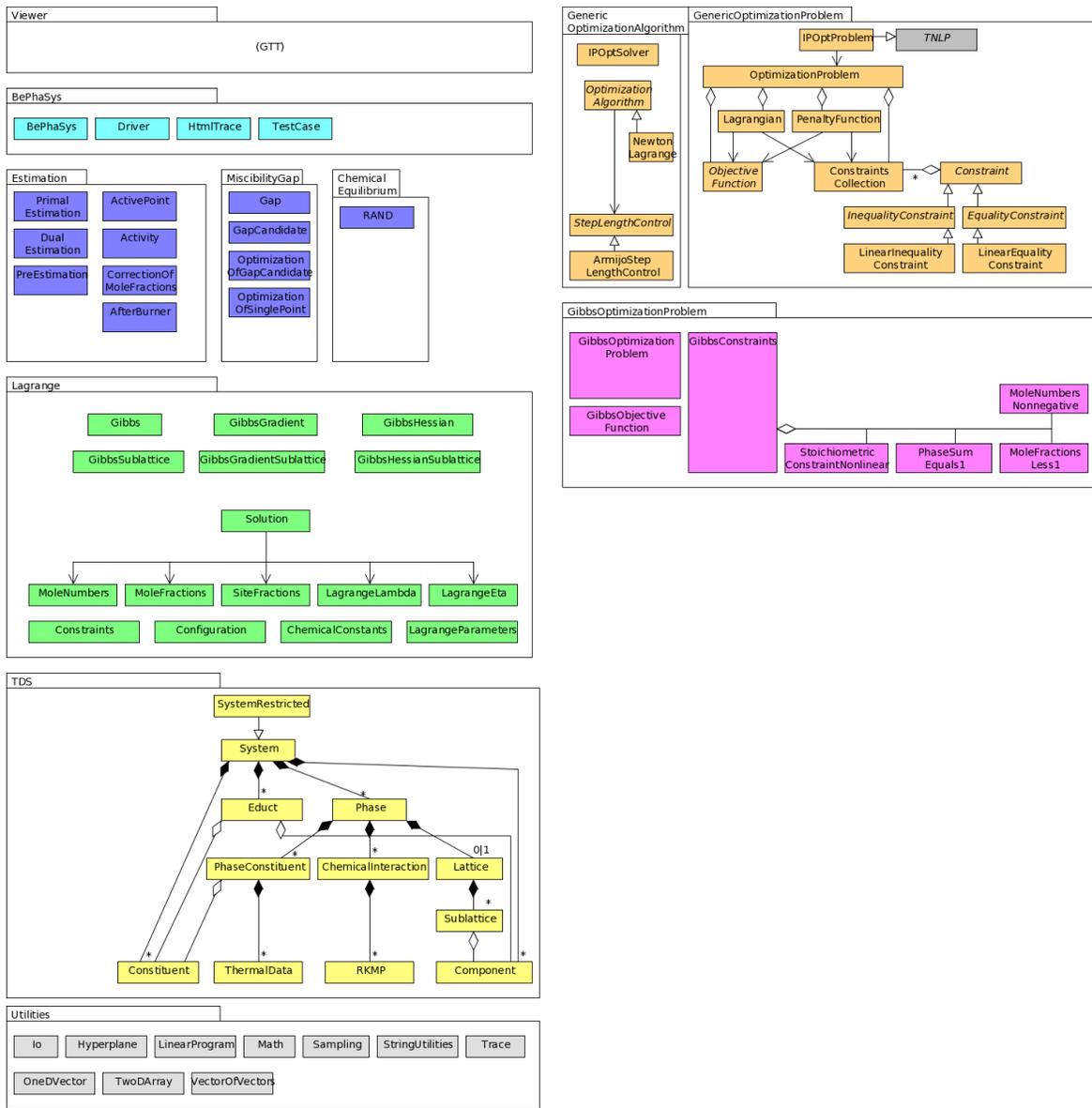


Abbildung 5.1: Schichten der BePhaSys-Software.

Utilities Die unterste Schicht beinhaltet allgemeine Funktionalitäten, die in den anderen Schichten mehrfach verwendet werden, so z.B.: Datenstrukturen zur effizienten Speicherung von Vektoren und Matrizen (`OneDVector`, `TwoDArray` und `VectorOfVectors`). Diese Daten werden im Format der Bibliothek MKL abgespeichert, um eine kopierfreie Verwendung dieser Bibliothek zu ermöglichen. Mathematische Basisroutinen, u.a. zur Vektor- und Matrixverarbeitung. Hilfswerkzeuge zur Protokollierung von Ereignissen während eines Programmlaufes (`Trace`).

TDS Die TDS-Schicht hält die Daten eines thermodynamischen Systems, bestehend aus Komponenten, Phasen und Formeln zur Quantifizierung der chemischen Interaktionen. Diese Daten werden aus *.dat Dateien eingelesen, welche bereits in FactSage von GTT verwendet werden.

Lagrange Klassensammlung zur Berechnung der Gibbs-Energie eines TDS und seinen beiden Ableitungen (Gradient und Hessematrix).

Estimation Sammlung an Verfahren zur Schätzung der Phasenauswahl und zur Berechnung der Aktivitäten.

Miscibility Gap Automatisches Verfahren zur Vorhersage von Mischungslücken eines thermodynamischen Systems.

BePhaSys Algorithmischer Kern des BePhaSys Systems. Der Solver berechnet die Phasenauswahl und die minimale Gibbs-Energie eines Eingabesatzes (Stoffmengen, Druck, Temperatur) für ein gegebenes thermodynamisches System.

Um Zyklen in Buildprozessen zu vermeiden ist der Zugriff immer nur von einer höheren Schicht auf eine niedrigere vorgesehen.

5.2 Fremdsoftware

Innerhalb des Projektes wurde auf verschiedene Fremdsoftware zurückgegriffen, um Implementierungsaufwand zu sparen und mathematische Standardalgorithmen in einer effizienten Implementierung nutzen zu können. Hierbei handelt es sich um folgende Softwarepakete:

mkl Die Math Kernel Library von Intel implementiert BLAS-Routinen zur schnellen Vektor- und Matrizenverarbeitung. Diese wird unter einer kommerziellen Lizenz vertrieben, bei der es jedoch genügt, wenn das Softwarehaus GTT eine Entwicklerlizenz zum ungefähren Preis von circa 1.000 Euro pro Plattform (Windows, Linux) einmalig erwirbt. (software.intel.com/en-us/intel-mkl)

boost Umfangreiche freie C++-Bibliothek für verschiedene Zwecke. Boost-Funktionen sind plattformunabhängig implementiert und unter einer liberalen Open Source Lizenz verfügbar. Innerhalb BePhaSys wurden i.W. die Unit Tests, Smart Pointer und Casting-Operatoren verwendet. (www.boost.org)

COIN.IPOpt COIN ist eine Open Source Softwaresammlung mit verschiedenen Optimierungsalgorithmen. In BePhaSys wird ein linearer Löser sowie eine Optimierungssoftware für große nichtlineare Probleme mittels primal-dualer „Interior Point“ Methode verwendet. (www.coin-or.org)

Doxygen Das doxygen Werkzeug extrahiert Kommentare aus Quelldateien und formatiert diese als html-Datei oder in einem Dokumentenformat. (www.doxygen.org)

5.3 Optimierungs-Framework

Da für BePhaSys an verschiedenen Stellen die Lösung linearer und nichtlinearer Probleme benötigt werden, wurde von SCAI ein generisches Optimierungs-Framework entwickelt. Seine Struktur beschreibt Abbildung 5.2.

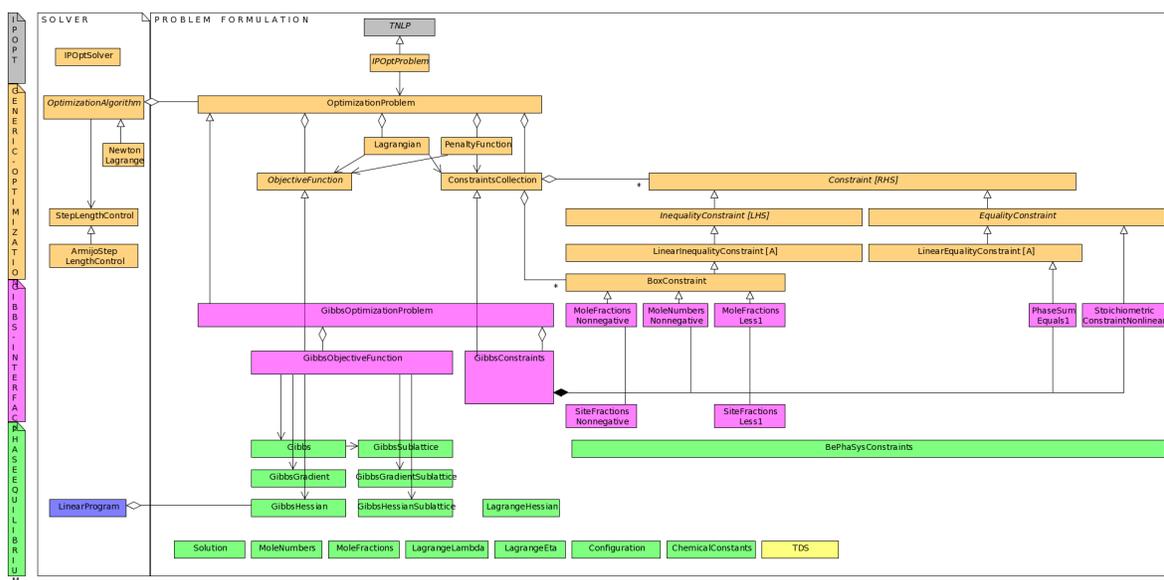


Abbildung 5.2: Generisches Optimierungs-Framework.

Problem Formulation Die in gelb dargestellten Klassen formulieren ein lineares oder nichtlineares Optimierungsproblem:

- Optimierungsfunktion (Objective Function)
- Lineare und nichtlineare Nebenbedingungen (Constraints)
- Straffunktionen (Penalty).

Solver Als Solver kann die IPOpt Bibliothek verwendet werden. Es wurde jedoch auch ein eigener Algorithmus realisiert (Newton-Lagrange-Algorithmus). Der Anschluß eines Trust-Region-Verfahrens ist noch nicht umgesetzt worden. Die Methoden dafür sind allerdings bereits implementiert und stehen zur Verfügung.

Gibbs Interface Die Formulierung des BePhaSys Optimierungsproblems und seiner Nebenbedingungen wird von Interface-Klassen (violett) realisiert, die von den generischen Framework-Klassen abgeleitet wurden und die sich der Daten aus dem TDS bedienen.

5.4 HPC-Aspekte

Da die Berechnung von Phasendiagrammen eine sehr häufige Auswertung von BePhaSys-Berechnungen erfordert, kann die Rechenzeit durch eine geeignete Parallelisierung beschleunigt werden. Hierzu hat SCAI zwei Ansätze verfolgt.

5.4.1 OpenMP

OpenMP (Open Multi-Processing) ist eine seit 1997 gemeinschaftlich von verschiedenen Hardware- und Compilerherstellern entwickelte Programmierschnittstelle für die Shared-Memory-Programmierung auf Multiprozessor-Computern. Mittels `#pragma`-Anweisungen kann die Berechnung von Schleifen auf mehrere Rechenkerne verteilt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß die Schleifendurchläufe keine gemeinsamen Daten bearbeiten. Die Grenze der Parallelisierung ist die Anzahl an sogenannten Rechenkernen (Cores), die auf einen gemeinsamen Speicher zugreifen. Der BePhaSys Code wurde so konzipiert, daß die Berechnung eines Levels in einem Phasendiagramm OpenMP Parallel durchgeführt werden kann. Tabelle 5.2 zeigt die ersten Ergebnisse am Beispiel von Bi-Pb-Sn bei 400 K und einem Bar Druck, zu dessen Berechnung BePhaSys 1856 mal ausgewertet werden muß.

Anzahl CPUs	Rechenzeit (sek)	Speedup	Effizienz
1	106	1.00	1.00
2	64.4	1.65	0.82
4	44.5	2.38	0.60
6	38.5	2.75	0.46
8	36.6	2.90	0.36
10	35.2	3.01	0.30
12	34.2	3.10	0.26

Tabelle 5.2: Rechenzeiten der OpenMP-Parallelisierung.

Anzahl CPUs	Rechenzeit (sek)	Speedup	Effizienz
1	106	1.0	1.00
2	110	1.0	0.48
4	38.6	2.7	0.69
6	25.3	4.2	0.70
8	19.4	5.5	0.68
10	16.1	6.6	0.66
12	13.5	7.9	0.65

Tabelle 5.3: Rechenzeiten der MPI-Parallisierung.

5.4.2 MPI

MPI ist der Standard zum Nachrichtenaustausch in verteilten Computersystemen. Eine Anwendung kann auf mehrere CPUs verteilt werden, indem diese Nachrichten mittels MPI austauschen. Die Berechnung von BePhaSys Phasendiagrammen wurde so parallelisiert, daß ein Masterprozeß die zu berechnenden Punkte errechnet und auf dem Bildschirm zeichnet, während alle anderen auf Arbeitspakete warten, um diese zu berechnen. Dieses sogenannte „Farming“ ermöglicht die Verteilung der BePhaSys Berechnungen auf beliebig viele Prozessoren. Tabelle 5.3 zeigt die Rechenzeiten des Bi-Pb-Sn Phasendiagramms auf 2 bis 12 Prozessoren. Die Rechenzeit kann so von 106 Sekunden auf 13.5 Sekunden reduziert werden.

6 Ergebnisse GTT

6.1 Testmethodik

6.1.1 Application Verifier - Tests

Die neue Software *CEDAR* (Chemical Equilibrium Development and Research) wurde durch das *Microsoft Application Verifier Tool* getestet. Die folgenden Tests wurden durchgeführt:

- *Basics*
 - *Exceptions* - stellt sicher, daß ein Computerprogramm eine Zugriffsverletzung (engl. access violation) auf eine Ressource (insbesondere auf Speicher) mittels der strukturierten Ausnahmebehandlung (engl. structured exception handling, kurz *SEH*) nicht maskiert.
 - *Handles* - stellt sicher, daß ein Anwendungsprogramm keine ungültigen Zugriffsversuche auf Ressourcen (z.B. Bildschirmobjekte oder einzelnen Dateien auf Festplatten) macht.
 - *Heaps* - Überprüfung des dynamischen Speichers auf Korruptionsfehler (Speicherbeschädigungsfehler). Ein typischer Fehler ist zum Beispiel, daß Referenzen auf dynamisch belegte Speicher unbeabsichtigt überschrieben werden, und der ursprünglich referenzierte Bereich nicht mehr freigegeben werden kann. Dies kann in Folge zu sogenannten hängenden Zeigern führen.
 - *Locks* - es wird überprüft, daß kritische Abschnitte (engl. critical sections) korrekt verwendet werden. Die kritischen Abschnitte bestehen aus mehreren Einzelanweisungen, deren Zwischenergebnisse inkonsistente Zustände darstellen, auf die andere Threads keinen Zugriff erhalten dürfen.
 - *Memory* - stellt sicher, daß Programmierschnittstellen (engl. applications programming interface, kurz APIs) für eine virtuelle Umgebung korrekt angewendet werden.

- *ThreadPool* - Kontrolle der Richtigkeit der mit einem Thread-Pool verbundenen Aspekte. Ein Thread-Pool verwaltet eine Gruppe von Threads und ist im Allgemeinen ein effizienter Mechanismus für asynchrone Aufgabenbearbeitung innerhalb des gleichen Prozesses.
- *TLS* - gewährleistet, daß *Thread Local Storage APIs* korrekt verwendet werden.
- *Compatibility*
 - es werden Anwendungsprobleme (zum Beispiel durch Versionsüberprüfung, Registrierungsfehler oder hartkodierte Dateipfade) identifiziert, die im *Microsoft Windows* Betriebssystem auftreten können.
- *Miscellaneous*
 - *Dangerous APIs* - Verifizierung, daß es keine gefährlichen (engl. dangerous) APIs gibt (s.g. *TerminateThread*). Mögliche Varianten: ein Ende des Programms wird durch einen expliziten Aufruf des *TerminateThread()* erzeugt, oder innerhalb des *DllMain* werden die *LoadLibrary* oder die *FreeLibrary* aufgerufen, dabei wird die *DLL*(engl. dynamic-link-library) aus dem Adreßraum ausgeblendet.
 - *DirtyStacks* - es wird geholfen, nicht initialisierte Variablen zu entdecken.

6.1.2 Integrationstest

Die Software *CEDAR* wurde während der Entwicklung mit mehreren hundert Beispielen geprüft. Aus 91 Eingabedatensätzen wurde ein Integrationstest erstellt. Als Ergebnis wurde ein Testreport im pdf-Format erzeugt, der die Ergebnisse der Berechnung dokumentiert. Ein Ausschnitt des Testreports ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht.

6.2 Testfälle

Die Testfälle für den *CEDAR*-Code sind weitergehend identisch auf denen für das *G* -Problem. Die Beschreibung der gewählten thermochemischen Grunddaten für die Testfälle findet sich daher bereits im Abschnitt 4.3.

6.3 Ergebnisse der Testfälle

Die Ergebnisse werden in einer für Anwender herkömmlichen Form, nämlich dem bewährten Ausgabeformat des Programms *ChemSheet*, dargestellt. Aktivitäten der Phasenkonstituenten sind auf minimal $1E-75$ beschränkt. Molenbrüche der Phasenkonstituenten werden mit Genauigkeit bis zu $1E-14$ berechnet. Es werden Molenbrüche und Aktivitäten der Phasenkonstituenten sowohl für Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden, als auch für alle nicht stabilen Phasen berechnet. Dabei werden in den Systemen Bi-Pb-Sn, CaO-SiO₂-Al₂O₃, Co-Fe-Cr zwei- und dreifache Entmischungen ermittelt. Alle Ergebnisse stimmen mit denen des Referenzprogramms *ChemSheet* überein. Nur im System CaO-SiO₂-Al₂O₃ gibt es gelegentlich Abweichungen bei Molenbrüchen bis $1E-11$, wobei aber gleichzeitig die Aktivitäten der Phasenkonstituenten bis auf das angegebene Limit $1E-75$ koinzidieren. Der Grund dafür muß noch untersucht werden.

Im Unterschied zur *ChemSheet*-Software wurden im *CEDAR*-Code die folgenden zusätzlichen Berechnungen realisiert:

- *Im Schätzverfahren wurde ein Raster für die substitutionellen Mischphasen konstruiert. Auf diese Weise werden die Beiträge von G^{id} und G^{ex} für Zusammensetzungen, die nicht den reinen Phasenkonstituenten entsprechen, explizit und vollständig korrekt berücksichtigt.*
- *Das gesamte Verfahren wurde bezüglich unterbestimmter Systeme, bei denen alle Phasen im Gleichgewicht stöchiometrisch sind, und gleichzeitig die Zahl der Gleichgewichtsphasen niedriger als die Anzahl der Systemkomponenten ist, weiter entwickelt. Hier können mehrere Phasenkonstellationen als Basis für die Berechnung der fehlenden chemischen Potentiale entstehen. Diese Phasenkonstellationen, die zu einem Set von unterschiedlichen korrekten Ergebnissen führen, werden automatisch*

CEDAR Integration Test (GTT) - Ausschnitt

№	Testfälle	Anzahl der Iterationen			Gleichgewichtsphasen	Entmischung (Z - zweifache, D - dreifache), inklusive nicht stabile Phasen	Anzahl der Sets von Ergebnissen (inkl. unterbestimmte Systeme)	Zeitaufwand des Prozessors (ms)
		PreEstimation	RAND (Gleichgewichtsphasen) oder RANDADD (unterbestimmte Systeme)	RANDspecial (nicht stabile Phasen)				
3	CHON.dat, T= 300K, P=1 C=1, H=1, O=1, N=1	6	13	-	gas_ideal ,C_s1(s) H2O_l1(liq)	-	1	343
5	CuSO.dat, T= 1000K, P=1 Cu= 21, S= 8, O= 45	364	12	-	(CuO)(CuSO4)_ solid(s), CuO_tenorite(s)	-	2	391
6	CuSO.dat, T= 1000K, P=1 CuO= 1, CuS= 1.5, Cu2SO4_solid(s) = 0.5	7	3	-	gas_ideal Cu2S_solid-c(s3) Cu2O_solid(s)	-	1	93
35	BiPbSn. mit.Gas.Lueck.dat T=373.15K, P=1 Bi= 0.1, Pb= 0.4, Sn= 0.5	7	27	RHOMBO_A7: 34+32+27 BCT_A5: 34+54, LIQUID: 67 HCP_A3: 74+79+78+116	FCC_A1 BCT_A5	Z: BCT_A5 Z: HCP_A3 D: RHOMBO_A7	1	171
37	BiPbSn. mit.Gas.Lueck.dat T=373.15K, P=1 Bi= 0.11, Pb= 0.8, Sn= 0.09	5	34	RHOMBO_A7: 22+50+25+38 BCT_A5: 28+39, LIQUID: 98 HCP_A3: 53+60+59+60	FCC_A1 BCT_A5	Z: BCT_A5 Z: HCP_A3 Z: RHOMBO_A7	1	171
43	BiPbSn. mit.Gas.Lueck.dat T=373.15K, P=1 Bi= 0.26, Pb= 0.65, Sn= 0.09	8	93	RHOMBO_A7: 25+22+30 BCT_A5: 43+84, LIQUID: 55 HCP_A3: 95+91+91	FCC_A1 HCP_A3 BCT_A5	Z: BCT_A5 D: RHOMBO_A7	1	203
58	BiPbSn.Lueck_HCP_A3.dat, T=100C Bi= 0.3, Pb= 0.55, Sn= 0.15, P=1	12	2+69	HCP_A3: 41	HCP_A3 + HCP_A3	Z: HCP_A3	1	78
67	BiPbSn.Lueck_Rhombo.dat, T=100C Bi= 0.33333, Pb= 0.33333, Sn= 0.33334, P=1	10	2+39	RHOMBO_A7: 16+18	RHOMBO_A7 + RHOMBO_A7 + RHOMBO_A7	D: RHOMBO_A7	1	62
71	CoFeCr.Lueck.dat, T= 400K, P=1 Co= 0.2, Fe= 0.3, Cr= 0.5	7	2	FCC: 215, HCP: 240, BCC: 261 SIGMA_30: 273+274+274+ 274+275	BCC + BCC SIGMA:30	Z: SIGMA:30 Z: BCC	1	1375
		-	73	FCC: 202, HCP: 244, BCC: 257+10, SIGMA_30: 274+274+274+ 272+276				
		-	306	FCC: 203, HCP: 244, BCC: 257 SIGMA_30: 271+274+274+ 276				
72	CoFeCr.Lueck.dat, T= 400K, P=1 Co= 0.6, Fe= 0.2, Cr= 0.2	11	317	FCC: 193, BCC: 267 SIGMA_30: 272	BCC HCP SIGMA:30	Z: SIGMA:30 Z: BCC	1	953
		-	318	FCC: 140, BCC: 263+10 SIGMA_30: 273+273+274+ 273				
78	CoFeCr.Lueck.dat, T= 400K, P=1 Co= 0.8, Fe= 0.1, Cr= 0.1	12	18	FCC: 18 BCC: 248+248+248+248 SIGMA_30: 274+273+297	HCP BCC	Z: SIGMA:30 Z: BCC	1	765
		-	400	FCC: 16, BCC: 255+13 SIGMA_30: 273+273+274				
80	ACS22.Lueck.dat, T= 500K, P=1 Al2O3=3, SiO2= 4, CaO= 3	9	-	Slag: 460+485+25	CaO.SiO2_ wollastonite, Al2O3_alpha, CaO. Al2O3. 2SiO2_anorthit	Z: Slag	1	375
84	ACS22.dat, T= 500K, P=1 A2O3= 25, SiO2= 25, CaO= 50	364	-	Set 1: Slag: 421 Set 2: Slag: 451 Set 3: Slag: 441 Set 4: Slag: 446 Set 5: Slag: 415 Set 6: Slag: 413	2CaO.Al2O3. SiO2_gehlenit	-	6	1078
87	ACS22.dat, T= 1700K, P=1 A2O3= 0.4, SiO2= 0.23, CaO= 0.37	10	159	Slag: 80	Slag,CaO.6Al2O3 2CaO.Al2O3. SiO2_gehlenit	-	1	250

Abbildung 6.1: Ausschnitt des Integrationstests von GTT (Software CEDAR)

identifiziert. Zu den Testfällen 5 und 84 ergeben sich zum Beispiel Sets mit 2 bzw. 6 gültigen Lösungen für eine Zusammensetzung (siehe Abbildung 6.1). Es zeigte sich, daß eines der Ergebnisse jeweils mit dem einzigen von ChemSheet gezeigten Ergebnis übereinstimmt.

- *Es wurden auch relative Aktivitäten der Phasenkonstituenten, die Gehaltsschwankung jeder Phasenkonstituente innerhalb der zugehörigen Phase charakterisieren, berechnet und in einer ergänzenden Spalte der Ausgabetable eingeführt. Diese relativen Aktivitäten werden sowohl für die stabilen als auch die nicht stabilen Phasen berechnet. Für die stabilen Phasen sind sie identisch mit den Molbrüchen der Phasenkonstituenten.*

Die vollständigen Ergebnistabellen für die Testfälle 6, 35, 71, 80 und 87 werden exemplarisch in Abbildungen 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 wiedergeben.

Die noch ausstehenden Entwicklungsschritte sind, ausgehend vom Zustand der Software CEDAR zum 31.12.2013, folgende:

- *Bei nicht substitutionellen Mischphasen werden im Schätzverfahren bisher nur ihre Phasenkonstituenten als „stöchiometrische Phasen“ betrachtet. Daraus ergeben sich meistens schlechte Startwerte für das nachfolgende Minimierungsverfahren. Als Folge steigt die Anzahl der Iterationen im RAND-Algorithmus. Es ist zu überlegen, die bei der substitutionellen Mischphasen erfolgreiche Rasterung auch auf diese Mischphasen auszudehnen. Das würde auch Phasen, die mit dem Untergitter-Modell beschrieben werden, einschließen.*
- *Es muß berücksichtigt werden, daß ein unterbestimmtes System nicht nur aus stöchiometrischen Phasen bestehen kann, sondern auch aus Mischphasen. Außerdem sind die angebotenen Phasenkombinationen nicht immer ausreichend. Eine oder einige Mischphasen können nach dem Schätzverfahren fehlen. Man sollte für alle Mischphasen überprüfen, ob sie für die Berechnung der fehlenden chemischen Potentiale geeignet sind. Es fehlt auch ein Kriterium, das aus einer Menge von Phasenkonstellationen und daraus folgenden unterschiedlichen Ergebnissen die „beste“ Lösung bestimmt.*
- *Obwohl alle Testfälle aus dem Integrationstest (91 Testfälle) korrekt berechnet wurden, liegen darüber hinaus auch fehlerhafte Fälle vor (zum Beispiel fehlt eine Überprüfung auf wiederholte Phasenkonstellationen bei Fällen, in denen es nötig wird, das gesamte Verfahren erneut durchzuführen).*

Die CEDAR-Software muß also bis zur entgeltigen Einsatzfähigkeit noch deutlich verbessert werden.

T = 373.15 K
P = 1.00000E+000 bar
V = 0.00000E+000 dm3

Stream constituents	Amount (mol)				
Bi	1.0000E-001				
Pb	4.0000E-001				
Sn	5.0000E-001				
Phase: gas_ideal					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Fugacity (bar)	Related fugacity	
Pb	0.0000E+000	9.1143E-001	1.9969E-022	1.9969E-022	
Bi	0.0000E+000	6.5903E-002	1.4439E-023	1.4439E-023	
Bi2	0.0000E+000	2.2627E-002	4.9576E-024	4.9576E-024	
Bi4	0.0000E+000	3.4948E-005	7.6570E-027	7.6570E-027	
Bi3	0.0000E+000	2.5973E-010	5.6906E-032	5.6906E-032	
Pb2	0.0000E+000	2.0568E-014	4.5064E-036	4.5064E-036	
Sn	0.0000E+000	4.0779E-015	8.9346E-037	8.9346E-037	
Sn2	0.0000E+000	5.0745E-030	1.1118E-051	1.1118E-051	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	2.1910E-022	2.1910E-022	
Phase: FCC_A1					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	9.4053E-002	1.7414E-001	7.0308E-002	1.7414E-001	
Pb	3.9742E-001	7.3581E-001	7.1834E-001	7.3581E-001	
Sn	4.8637E-002	9.0050E-002	4.6042E-001	9.0050E-002	
Total:	5.4011E-001	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000	
Phase: BCT_A5#1					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	5.9470E-003	1.2931E-002	9.8674E-002	1.2931E-002	
Pb	2.5777E-003	5.6051E-003	4.0181E-001	5.6051E-003	
Sn	4.5136E-001	9.8146E-001	9.8299E-001	9.8146E-001	
Total:	4.5989E-001	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000	
Phase: HCP_A3#1					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	2.4781E-001	6.4631E-002	2.3835E-001	
Pb	0.0000E+000	6.9248E-001	5.7823E-001	6.6607E-001	
Sn	0.0000E+000	5.9710E-002	7.0146E-001	5.7432E-002	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	9.6185E-001	1.0000E+000	
Phase: LIQUID					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	2.8986E-001	1.2125E-001	2.4807E-001	
Pb	0.0000E+000	4.6925E-001	4.0482E-001	4.0159E-001	
Sn	0.0000E+000	2.4089E-001	5.4188E-001	2.0616E-001	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	8.5582E-001	8.5582E-001	
Phase: HCP_A3#2					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	7.9749E-002	6.4631E-002	6.2867E-002	
Pb	0.0000E+000	1.0013E-001	5.7823E-001	7.8933E-002	
Sn	0.0000E+000	8.2012E-001	7.0146E-001	6.4652E-001	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	7.8832E-001	7.8832E-001	
Phase: BCT_A5#2					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	3.0862E-001	9.8674E-002	2.0950E-001	
Pb	0.0000E+000	6.2546E-001	4.0181E-001	4.2458E-001	
Sn	0.0000E+000	6.5920E-002	9.8299E-001	4.4748E-002	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	6.7882E-001	6.7882E-001	
Phase: RHOMBO_A7#3					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	1.1954E-003	3.8009E-001	7.1985E-004	
Pb	0.0000E+000	9.5364E-001	5.7823E-001	5.7425E-001	
Sn	0.0000E+000	4.5165E-002	5.1014E-001	2.7197E-002	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	6.0217E-001	6.0217E-001	
Phase: RHOMBO_A7#1					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	1.8019E-002	3.8009E-001	9.8550E-003	
Pb	0.0000E+000	6.3022E-002	5.7823E-001	3.4468E-002	
Sn	0.0000E+000	9.1896E-001	5.1014E-001	5.0260E-001	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	5.4692E-001	5.4692E-001	
Phase: RHOMBO_A7#2					
	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
Bi	0.0000E+000	9.3778E-001	3.8009E-001	3.7550E-001	
Pb	0.0000E+000	3.1281E-003	5.7823E-001	1.2525E-003	
Sn	0.0000E+000	5.9089E-002	5.1014E-001	2.3660E-002	
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	4.0042E-001	4.0042E-001	
Sn_bct_a5	0.0000E+000		9.8299E-001		
Pb_fcc_a1	0.0000E+000		7.1834E-001		
Bi_rhombo_a7	0.0000E+000		3.8009E-001		

Cp_equil	H_equil	S_equil	G_equil	V_equil	
J/K	J	J/K	J	dm³	

			-2.23116E+004	0.00000E+000	

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.0000E-075

Abbildung 6.3: Testfall 35 (GTT). Zwei Phasen im Dreistoffsystem, alle Phasen sind Mischphasen, zwei können zweifach, eine kann dreifach entmischen (siehe #1 bis # 3).

T = 400.00 K
P = 1.00000E+000 bar
V = 0.00000E+000 dm3

Stream constituents	Amount(mol)			
Co	2.0000E-001			
Fe	3.0000E-001			
Cr	5.0000E-001			

Phase: BCC#1	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co	1.9925E-001	3.9919E-001	1.0857E-002	3.9919E-001
Cr	8.4670E-005	1.6963E-004	9.9964E-001	1.6963E-004
Fe	2.9981E-001	6.0064E-001	1.4531E-001	6.0064E-001
Total:	4.9915E-001	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000

Phase: BCC#2	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co	3.0816E-006	6.1806E-006	1.0857E-002	6.1806E-006
Cr	4.9842E-001	9.9964E-001	9.9964E-001	9.9964E-001
Fe	1.7519E-004	3.5137E-004	1.4531E-001	3.5137E-004
Total:	4.9860E-001	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000

Phase: SIGMA:30#1	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co5Cr2Co8	1.1952E-008	7.9479E-005	5.0051E-034	7.9479E-005
Co5Cr2Cr8	1.4759E-004	9.8145E-001	8.9772E-001	9.8145E-001
Co5Cr2Fe8	7.8059E-007	5.1908E-003	3.9871E-019	5.1908E-003
Fe5Cr2Co8	1.6085E-010	1.0696E-006	3.2073E-004	1.0696E-006
Fe5Cr2Cr8	1.9862E-006	1.3208E-002	3.4644E-010	1.3208E-002
Fe5Cr2Fe8	1.0505E-008	6.9856E-005	4.8313E-018	6.9856E-005
Total:	1.5038E-004	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000

Phase: HCP	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co	0.0000E+000	6.2187E-001	7.2876E-002	2.0039E-001
Cr	0.0000E+000	3.1038E-001	3.9917E-002	1.0002E-001
Fe	0.0000E+000	6.7755E-002	9.5695E-002	2.1834E-002
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	3.2225E-001	3.2225E-001

Phase: FCC	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co	0.0000E+000	5.3555E-001	6.8420E-002	1.2005E-001
Cr	0.0000E+000	2.0800E-001	3.9917E-002	4.6627E-002
Fe	0.0000E+000	2.5645E-001	9.7029E-002	5.7486E-002
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	2.2417E-001	2.2417E-001

Phase: SIGMA:30#2	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity
Co5Cr2Co8	0.0000E+000	1.6804E-005	5.0051E-034	2.2910E-008
Co5Cr2Cr8	0.0000E+000	3.0178E-006	8.9772E-001	4.1144E-009
Co5Cr2Fe8	0.0000E+000	3.1458E-007	3.9871E-019	4.2888E-010
Fe5Cr2Co8	0.0000E+000	8.3449E-001	3.2073E-004	1.1377E-003
Fe5Cr2Cr8	0.0000E+000	1.4987E-001	3.4644E-010	2.0432E-004
Fe5Cr2Fe8	0.0000E+000	1.5622E-002	4.8313E-018	2.1298E-005
Total:	0.0000E+000	1.0000E+000	1.3634E-003	1.3634E-003

	Equil amount(mol)	Activity
Cr_cr (bcc) (s)	0.0000E+000	9.9964E-001
Fe_fe (bcc) (s)	0.0000E+000	1.4531E-001
Co_co (fcc) (s)	0.0000E+000	6.8420E-002

	Cp_equil	H_equil	S_equil	G_equil	V_equil
	J/K	J	J/K	J	dm ³
				-3.70912E+003	0.00000E+000

Mole fractions of sublattice constituents in phase SIGMA:30#1		
Co	9.8672E-001	Stoichiometry = 5.0000E+000
Fe	1.3279E-002	

Cr	1.0000E+000	Stoichiometry = 2.0000E+000

Co	8.0549E-005	Stoichiometry = 8.0000E+000
Cr	9.9466E-001	
Fe	5.2606E-003	

Mole fractions of system components in phase SIGMA:30#1		
Co	3.2895E-001	
Fe	7.2320E-003	
Cr	6.6382E-001	

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.0000E-075

Abbildung 6.4: Testfall 71 (GTT). Drei Phasen im Dreistoffsystem, zwei Phasen entstehen durch Entmischung einer substitutionellen Lösung, eine hat drei verschieden besetzte Untergitter und kann zweifach entmischen.

T = 500.00 K
P = 1.00000E+000 bar
V = 0.00000E+000 dm3

Stream constituents	Amount (mol)			
Al2O3	3.0000E+000			
SiO2	4.0000E+000			
CaO	3.0000E+000			
Phase: Slag#1				
CaSiO3	0.0000E+000	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity
(Ca2Si4Al4O16):5	0.0000E+000			Related activity
Si2O4	0.0000E+000			
(Ca2SiO4):1.5000	0.0000E+000			
(CaAl2O4):1.5000	0.0000E+000			
Al2O3	0.0000E+000			
(Si2Al6O13):4	0.0000E+000			
Ca2O2	0.0000E+000			
Total:	0.0000E+000			
Phase: Slag#2				
CaSiO3	0.0000E+000	Equil amount (mol)	Mole fraction	Activity
(Ca2Si4Al4O16):5	0.0000E+000			Related activity
Si2O4	0.0000E+000			
(Ca2SiO4):1.5000	0.0000E+000			
(CaAl2O4):1.5000	0.0000E+000			
Al2O3	0.0000E+000			
(Si2Al6O13):4	0.0000E+000			
Ca2O2	0.0000E+000			
Total:	0.0000E+000			
Equil amount (mol)				
CaO.SiO2_wollastonite	2.0000E+000			Activity
Al2O3_alpha	2.0000E+000			1.0000E+000
CaO.Al2O3.2SiO2_anorthit	1.0000E+000			1.0000E+000
CaO.SiO2_pseudowollast	0.0000E+000			3.0256E-001
2CaO.Al2O3.SiO2_gehlenit	0.0000E+000			2.9738E-002
3CaO.2SiO2_rankinite	0.0000E+000			1.8701E-002
2CaO.SiO2_olivine_gamma	0.0000E+000			1.3960E-002
SiO2_quartz_alpha	0.0000E+000			8.0731E-003
SiO2_quartz_beta	0.0000E+000			7.7529E-003
SiO2_cristobalite_beta	0.0000E+000			5.2970E-003
SiO2_tridymite_gamma	0.0000E+000			4.9121E-003
2CaO.SiO2_larnite	0.0000E+000			2.1965E-003
2CaO.SiO2_alpha_prime	0.0000E+000			9.2123E-004
CaO.6Al2O3	0.0000E+000			7.4861E-004
2CaO.SiO2_alpha	0.0000E+000			2.9992E-004
CaO.2Al2O3	0.0000E+000			7.5384E-005
CaO.Al2O3	0.0000E+000			4.3965E-005
3Al2O3.2SiO2_mullite	0.0000E+000			6.0812E-006
CaO_solid	0.0000E+000			5.3473E-008
3CaO.SiO2_hatrurite	0.0000E+000			2.3377E-011
3CaO.Al2O3	0.0000E+000			6.3763E-020
12CaO.7Al2O3	0.0000E+000			1.9502E-069

Cp_equil	H_equil	S_equil	G_equil	V_equil
J/K	J	J/K	J	dm³

			-1.11143E+007	0.00000E+000

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.0000E-075

Abbildung 6.5: Testfall 80 (GTT). Drei (stöchiometrische) Phasen im Dreistoffsystem, die Mischphase (Assoziat-Modell) ist nicht stabil, könnte aber zweifach entmischen.

T = 1700.00 K
P = 1.00000E+000 bar
V = 0.00000E+000 dm3

Stream constituents	Amount(mol)				
Al2O3	4.0000E-001				
SiO2	2.3000E-001				
CaO	3.7000E-001				
Phase: Slag	Equil amount(mol)	Mole fraction	Activity	Related activity	
(Ca2Si4Al4O16):5	5.3556E-002	2.3811E-001	2.7934E-001	2.3811E-001	
(CaAl2O4):1.5000	2.7623E-002	1.2281E-001	2.3842E-001	1.2281E-001	
CaSiO3	7.0665E-002	3.1417E-001	2.1612E-001	3.1417E-001	
Al2O3	5.4912E-002	2.4413E-001	1.0948E-001	2.4413E-001	
(Ca2SiO4):1.5000	1.5078E-002	6.7035E-002	9.3550E-002	6.7035E-002	
(Si2Al6O13):4	1.7956E-003	7.9833E-003	1.0383E-002	7.9833E-003	
Si2O4	1.2949E-003	5.7569E-003	6.9444E-003	5.7569E-003	
Ca2O2	1.3016E-007	5.7870E-007	2.9005E-007	5.7870E-007	
Total:	2.2492E-001	1.0000E+000	1.0000E+000	1.0000E+000	
	Equil amount(mol)		Activity		
2CaO.Al2O3.SiO2_ghelenit	1.0295E-001		1.0000E+000		
CaO.6Al2O3	3.3492E-002		1.0000E+000		
Al2O3_alpha	0.0000E+000		9.0989E-001		
CaO.Al2O3.2SiO2_anorthit	0.0000E+000		6.8219E-001		
CaO.2Al2O3	0.0000E+000		6.1081E-001		
CaO.SiO2_pseudowollast	0.0000E+000		3.4103E-001		
CaO.SiO2_wollastonite	0.0000E+000		3.0629E-001		
CaO.Al2O3	0.0000E+000		2.2377E-001		
2CaO.SiO2_alpha_prime	0.0000E+000		1.0184E-001		
2CaO.SiO2_alpha	0.0000E+000		1.0161E-001		
SiO2_cristobalite_beta	0.0000E+000		9.0914E-002		
SiO2_tridymite_gamma	0.0000E+000		8.9725E-002		
SiO2_quartz_beta	0.0000E+000		8.5341E-002		
SiO2_quartz_alpha	0.0000E+000		8.2890E-002		
2CaO.SiO2_larnite	0.0000E+000		7.8914E-002		
2CaO.SiO2_olivine_gamma	0.0000E+000		5.0342E-002		
3Al2O3.2SiO2_mullite	0.0000E+000		4.0695E-002		
3CaO.2SiO2_rankinite	0.0000E+000		3.7181E-002		
CaO_solid	0.0000E+000		5.4457E-003		
3CaO.SiO2_hatrurite	0.0000E+000		6.0264E-004		
3CaO.Al2O3	0.0000E+000		2.0249E-005		
12CaO.7Al2O3	0.0000E+000		2.7291E-015		

Cp_equil	H_equil	S_equil	G_equil	V_equil	
J/K	J	J/K	J	dm³	

			-1.34291E+006	0.00000E+000	

Mole fractions of system components in phase Slag					
Al2O3	2.7165E-001				
SiO2	3.5915E-001				
CaO	3.6920E-001				

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.0000E-075

Abbildung 6.6: Testfall 87 (GTT). Drei Phasen im Dreistoffsystem, eine Mischphase (Assoziat-Modell) und zwei stöchiometrische Verbindungen sind stabil.

7 Dokumentation der von GTT entwickelten Software CEDAR

Mit Hilfe des Dokumentationswerkzeugs *DOXYGEN* wurde die Dokumentation für die Software *CEDAR* erstellt. Sie liegt als 120-seitiger *PDF*-file vor (nicht Teil dieses Berichts). Zusammengefaßt läßt sich sagen:

- Programmiert wurde im *Standard ANSI C++*.
- Die Software *CEDAR* besteht aus 36 Programmen in 7 Klassen. Der Code hat einen Umfang von 5437 Zeilen.
- Ableitungen werden analytisch berechnet.
- Die Software *CEDAR* funktioniert autonom (*Batch*-gesteuert).
- Es gibt noch keine *GUI*.
- Es wird auf keine Fremdsoftware(-bibliothek) zurückgegriffen.

8 Diskussion und Ausblick

8.1 Ergebnisse des Projekts

Mit Abschluß des Projektes BePhaSys liegt eine prototypische Implementierung einer komplett neuen Lösung für die Berechnung von multikomponentigen Phasengleichgewichten bei gegebener Mischung vor. Die Implementierung wurde in C++ vorgenommen. Die Programme sind parallelisiert auf Basis sowohl von OpenMP als auch MPI. Mit den im Projekt BePhaSys erstellten mathematischen Verfahren und der zugehörigen Software, die anhand einer Vielzahl von Testfällen des Projektpartners GTT evaluiert worden sind, wurde die Aufgabenstellung innerhalb des Projekts erfolgreich gelöst.

8.2 Verwertung der Projektergebnisse

Im Weiteren wird GTT die BePhaSys-Programme an die existierende Softwareumgebung (FactSage, ChemApp) anbinden. Der Projektpartner SCAI wird hierbei unterstützend mitwirken. Es ist das Ziel, die existierenden Programme (zumeist in Fortran) schrittweise durch die neuen Module abzulösen. Für diesen Transferschritt wird seitens GTT mit etwa einem Jahr gerechnet. Dies entspricht den Planungen der Projektpartner zu Projektbeginn. Innerhalb dieses Zeitraumes wird GTT mit Kundenapplikationen umfassende Tests der neuen Software durchführen.

8.3 Anschlußfähigkeit

Mit der BePhaSys-Software liegt ein flexibel einsetzbares Werkzeug in einer modernen und effizienten Implementierung für den Einsatz in der computergestützten Thermochemie vor. Die Anwendungen, die insbesondere auch von existierenden und potentiellen Kunden der GTT repräsentiert werden, sind dabei breit gefächert. Weitere Entwicklungen betreffen die Modellierung der Gibbs-Energien, etwas sogenannte Untergittermodelle, die im Projekt selbst nur beispielhaft behandelt werden konnten. Hierzu sind algorithmische Entwicklungen zu leisten, sowie auch umfangreiche Testreihen durchzuführen. Ein weiterer Schwerpunkt künftiger Entwicklungen liegt auf der Berechnung höher-dimensionaler Phasendiagramme. Es wird hier erforderlich sein, thermochemisch basierte Verfahren zur Berechnung und Lokalisierung von Phasengrenzflächen bereit zu stellen und diese unter systematischer Nutzung von HPC-Systemen zu implementieren. Ein entscheidender Schritt dabei ist ein Postprocessing, das es dem Nutzer erlaubt, in möglichst einfacher Weise dreidimensionale Zusammenhänge im Raum der Phasengrenzflächen zu erkennen und gezielt in diesem Raum Einzelberechnungen (mit dem BePhaSys-System) durchzuführen. In der Planung hierzu sind Methoden des Visual Computing. Es eröffnen sich in dieser Richtung eine Vielzahl neuer Entwicklungslinien, sowohl für die unternehmensinterne Entwicklung bei GTT als auch für Forschungsprojekte. In der Verbindung von effizienten mathematischen Algorithmen, thermochemischer Modellierung und Methoden des Visual Computing liegt für GTT ein Alleinstellungsmerkmal im Wettbewerb.

Bezeichnung	Erläuterung
$G^{(i)}$	Phasen-Gibbs-Funktion, $G^{(i)} : \mathbb{R}^{K^i} \rightarrow \mathbb{R}$
$K^i \in \mathbb{N}$	Anzahl der Phasenkonstituenten in Phase i
$x^{(i)} = (x_1^i, \dots, x_{K^i}^i)^T \in \mathbb{R}^{K^i}$	Vektor der Molenbrüche der Phase i
$f^{(i)} \in \mathbb{R}$	Molzahl der Phase i
$L \in \mathbb{N}$	Anzahl der Systemkomponenten
$b \in \mathbb{R}^L$	Vektor der Stoffmengen der Systemkomponenten
$A_i : \mathbb{R}^L \rightarrow \mathbb{R}^{K^i}$	stöchiometrische Matrix zur Phase i
$\langle \cdot, \cdot \rangle_{\mathbb{R}^K}$	euklidisches Skalarprodukt im \mathbb{R}^K
e_i	i -ter Einheitsvektor (kartesischer Basisvektor) im \mathbb{R}^{K^i}
E^{K^i}	Einheitssimplex im \mathbb{R}^{K^i}
$\text{conv}(Y)$	konvexe Hülle einer Menge $Y \subset \mathbb{R}^K$
$\mathbf{1}_{\mathbb{R}^K}$	$(1, \dots, 1) \in \mathbb{R}^K$
$s^i := A_i \cdot \mathbf{1}_{\mathbb{R}^L} \in \mathbb{R}^{K^i}$	Vektor der Zeilensummen von A^i

Tabelle A.1: Liste der Bezeichnungen im vorliegenden Abschlußbericht. Man beachte, daß die stöchiometrischen Matrizen keine negativen Komponenten enthalten. Es soll keine der Zeilensummen gleich 0 sein.

A Liste der Bezeichnungen

In Tabelle A.1 sind die im vorliegenden Abschlußbericht verwendete Bezeichnungen aufgelistet.

B Beweis einer wichtigen Aussage für das von SCAI entwickelte Schätzverfahren

Im folgenden wird die wichtige Aussage für die Lösbarkeit des H -Problems in Abschnitt 2.2.2 bewiesen:

Satz B.1. *Es sei \hat{a}_k^i die normierte k -te Zeile von A_i , also dividiert durch die entsprechende Zeilensumme. Falls eine Konvexkombination der Form*

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} \alpha_k^i \hat{a}_k^i \quad (\text{B.1})$$

mit $\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} \alpha_k^i = 1$ und $\forall_{i,k} \alpha_k^i \geq 0$ existiert, so erhält man für jeden Punkt aus der konvexen Hülle $\text{conv} \{ \hat{a}_k^i, k = 1, \dots, K^i, i = 1, \dots, n \}$ einen Molenbruchvektor $x^{(i)} \in \mathbb{R}^{K^i}$ gemäß

$$\psi^{(i)}(x^{(i)}) = \sum_{k=1}^{K^i} \beta_k^i \hat{a}_k^i, \quad \beta_k^i = \frac{\alpha_k^i}{\alpha^{(i)}}, \quad k = 1, \dots, K^i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{B.2})$$

wobei $\alpha^{(i)} := \sum_{k=1}^{K^i} \alpha_k^i$.

Beweis: Setze $x^{(i)} := \sum_{k=1}^{K^i} \gamma_k^i e_k^i \in \mathbb{R}^{K^i}$, wobei e_k^i der k -te Einheitsvektor im \mathbb{R}^{K^i} ist und $\gamma_k^i := \frac{\beta_k^i \sigma^{(i)}}{s_k^i}$,

mit $\sigma^{(i)} := \left(\sum_{k=1}^{K^i} \frac{\beta_k^i}{s_k^i} \right)^{-1}$. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
\psi^{(i)}(x^{(i)}) &= \frac{1}{\left\langle \sum_{k=1}^{K^i} \gamma_k^i e_k^i, s^{(i)} \right\rangle} A_i^T \sum_{k=1}^{K^i} \gamma_k^i e_k^i \\
&= \frac{1}{\sum_{k=1}^{K^i} \gamma_k^i s_k^i} A_i^T \sum_{k=1}^{K^i} \frac{\beta_k^i \sigma^{(i)}}{s_k^i} e_k^i \\
&= \frac{1}{\sum_{k=1}^{K^i} \beta_k^i \sigma^{(i)}} A_i^T \sum_{k=1}^{K^i} \frac{\beta_k^i \sigma^{(i)}}{s_k^i} e_k^i \\
&= \frac{1}{\underbrace{\sum_{k=1}^{K^i} \beta_k^i}_{=1}} A_i^T \sum_{k=1}^{K^i} \frac{\beta_k^i}{s_k^i} e_k^i \\
&= \sum_{k=1}^{K^i} \beta_k^i \frac{A_i^T e_k^i}{s_k^i} = \sum_{k=1}^{K^i} \beta_k^i \hat{a}_k^i.
\end{aligned}$$

□

Lemma B.2. *Es sei $K \in \mathbb{N}$ und $E := \{x \in \mathbb{R}^K \mid \langle x, 1 \rangle = 1, \forall_{k=1, \dots, K} x_k \geq 0\}$ der Einheitsimplex im \mathbb{R}^K . Es sei weiterhin $A: \mathbb{R}^L \rightarrow \mathbb{R}^K$, $A \in \mathbb{R}^{K \times L}$, eine lineare Abbildung und a_k , $k \in \{1, \dots, K\}$, die k -te Zeile von A . Es seien weiterhin $s = (s_1, \dots, s_K)^T \in \mathbb{R}^K$ der Vektor der Zeilensummen von A . Es gelte $\forall_{k=1, \dots, K} s_k \neq 0$, und es seien $\hat{a}_k := \frac{a_k}{s_k} \in \mathbb{R}^L$, $k = 1, \dots, K$, die normierten Zeilen von A . Dann gilt:*

(i) Falls $x \in E$, dann liegt $\frac{1}{\langle x, s \rangle} A^T x$ in der konvexen Hülle der \hat{a}_k , $k = 1, \dots, K$.

(ii) Falls $y \in \mathbb{R}^L$ in der konvexen Hülle der \hat{a}_k , $k = 1, \dots, K$, liegt, dann gibt es ein $x \in E$ mit $\frac{1}{\langle x, s \rangle} A^T x = y$. Insbesondere ist die Abbildung

$$\begin{aligned}
\psi: E &\rightarrow \text{conv}\{\hat{a}_k, k = 1, \dots, K, \} \\
x &\mapsto \frac{1}{\langle x, s \rangle} A^T x
\end{aligned}$$

surjektiv.

Beweis: (i) Es gilt wieder:

$$x = \left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k \right) e_K + \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k e_k,$$

wobei $\forall_{k=1, \dots, K} \alpha_k \geq 0$ und $1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k \geq 0$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
A^T x &= \left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k \right) a_K + \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k a_k \\
\Rightarrow \frac{1}{\langle x, s \rangle} A^T x &= \frac{1}{\langle x, s \rangle} \left(\left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k \right) s_K \hat{a}_K + \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k s_k \hat{a}_k \right).
\end{aligned}$$

Setze $\forall_{k=1, \dots, K} \beta_k := \frac{\alpha_k s_k}{\langle x, s \rangle} \geq 0$. Wegen

$$\langle x, s \rangle = \left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k \right) s_K + \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k s_k$$

gilt

$$1 - \sum_{k=1}^{K-1} \beta_k = \frac{\left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \alpha_k\right) s_K}{\langle x, s \rangle}.$$

Somit ergibt sich:

$$\frac{1}{\langle x, s \rangle} A^T x = \left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} \beta_k\right) \hat{a}_K + \sum_{k=1}^{K-1} \beta_k \hat{a}_k.$$

Dabei handelt es sich um eine Konvexkombination der \hat{a}_k , $k = 1, \dots, K$.

(ii) Das ist dieselbe Aussage wie in Satz B.1. □

Satz B.3. *Es existiert ein zulässiger Punkt für das H -Problem genau dann, wenn b in der konvexen Hülle der normierten Zeilenvektoren der A_i , $i = 1, \dots, n$, liegt.*

Beweis: '⇒' Falls (ϕ, x) ein zulässiger Punkt des H -Problems ist, gilt

$$b = \sum_{i=1}^n \phi^{(i)} \psi^{(i)}(x^{(i)}) = \sum_{i=1}^n \phi^{(i)} \frac{1}{\langle x^{(i)}, s \rangle} A^T x^{(i)}.$$

Nach Lemma B.2(i) liegt $\frac{1}{\langle x^{(i)}, s \rangle} A^T x^{(i)}$ in der konvexen Hülle der \hat{a}_k^i , $k = 1, \dots, K$, für alle $i = 1, \dots, n$. Wegen $\forall_{i=1, \dots, n} \phi^{(i)} \geq 0$ und $\sum_{i=1}^n \phi^{(i)} = 1$ folgt die Behauptung.

'⇐' Falls b in der konvexen Hülle der normierten Zeilenvektoren der A_i , $i = 1, \dots, n$, liegt, gilt

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} \phi_k^i \hat{a}_k^i, \quad \forall_{i=1, \dots, n; k=1, \dots, K^i} \phi_k^i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K^i} \phi_k^i = 1.$$

Gemäß Satz B.1 kann b dann geschrieben werden als

$$b = \sum_{i=1}^n \phi^{(i)} \psi^{(i)}(x^{(i)}), \quad \phi^{(i)} = \sum_{k=1}^{K^i} \phi_k^i.$$

Dann ist (ϕ, x) ein zulässiger Punkt des H -Problems. □

Literatur

- [1] M. Emelianenko, Z.-K. Liu, Q. Du, *A new algorithm for the automation of phase diagram calculation*, Computation Materials Science 35 (2006), S. 61–74.
- [2] G. Eriksson, *Quantitative equilibrium calculations in multiphase systems at high temperatures, with special reference to the roasting of chalcopyrite (CuFeS₂)*, Dissertation, Universität Umeå, Schweden, 1975.
- [3] G. Eriksson, W. T. Thompson, *A procedure to estimate equilibrium concentrations in multicomponent systems and related applications*, CALPHAD 13 (1989), S. 389–400.
- [4] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, Journal of Chemical Physics 28 (1958), S. 751–755.
- [5] G. Eriksson, E. Rosen, *Thermodynamic studies of high temperature equilibria*, Chemica Scripta 4 (1973), S- 193–194.
- [6] W. R. Smith, R. W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*, Krieger Publishing, 1982.

- [7] S.-L. Chen, K.-C. Chou, Y. A. Chang, *On a new strategy for phase diagram calculation*, CALPHAD 17 (1993), S. 237–250, 287–302.
- [8] A. Wächter, *Short Tutorial: Getting Started with Ipopt in 90 Minutes*, Dagstuhl Seminar Proceedings, Combinatorial Scientific Computing, 2009, <http://drops.dagstuhl.de/opus/volltexte/2009/2089>.
- [9] J. Nocedal, S. J. Wright, *Numerical Optimization*, 2. Ed., Springer-Verlag, 2006.
- [10] B. Sundman, J. Ågren, *A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, suitable for Computer Applications*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 42 (1980), S. 297–301.