Zentrum für Technomathematik
Fachbereich 3 – Mathematik und Informatik

Stabilitätsanalyse eines Moving-Boundary-Modells der beschleunigten Karbonatisierung von Portlandzementen

Rike Grotmaack **Adrian Muntean**

Report 03–12

Berichte aus der Technomathematik

Report 03–12 **September 2003**

Stabilitätsanalyse eines Moving-Boundary-Modells der beschleunigten Karbonatisierung von Portlandzementen

Rike Grotmaack* Adrian Muntean†

Zusammenfassung

Durch Karbonatisierung von Calciumhydroxid in Stahlbeton sinkt der pH-Wert des Porenwassers des Betons von ursprünglich etwa 12.5 auf unter 9. Die Passivschicht des Stahls wird dadurch instabil und der Stahl ist Korrosionsangriffen ungeschützt ausgesetzt, dies kann die Dauerhaftigkeit des Stahlbetons beeinträchtigen. Aufbauend auf ein Zwei-Regionen-Modell der Karbonatisierung werden numerische Probleme diskutiert und der Einfluß der Struktur und Größe der Reaktionsterme wird untersucht.

Stichwörter: Dauerhaftigkeit, Karbonatisierungsmodell, freie Reaktionsschicht, Zwei-Reaktionszonen Modell, gekoppelte partielle Differentialgleichungen, freies Randwertproblem

Danksagung: Die Autoren danken Prof. Michael Böhm für seine hilfreichen Kommentare.
Diese Arbeit entstand mit teilweiser Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) in Rahmen des Sonderschwerpunktprogramms 1122 „Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-technischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen“.

Abstract

Carbonation of calcium hydroxide and other substances in concrete reduces the pH in the pore water from originally around 12 to less than 9. The passive layer of the steel bars in the concrete becomes unstable which can lead to the corrosion of the steel. This affects the durability of the concrete. Based on a two-reaction-zones moving-interface model some numerical problems are discussed. The influence of the structure and the size of the reaction rates on the behaviour of the penetration curves is investigated.

Key words: Durability, concrete carbonation modelling, moving carbonation layer, two-reaction-zones model, coupled partial differential equations, moving boundary problem

Acknowledgements: The authors thank Prof. Michael Böhm for his useful remarks.
This work has been partially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) by a grant through Sonderschwerpunktprogramm (SPP) 1122.

*ZeTeM, FB3(Mathematik und Informatik), Postfach 330440, Universität Bremen, e-mail: rike@math.uni-bremen.de
†ZeTeM, FB3(Mathematik und Informatik), Postfach 330440, Universität Bremen, e-mail: muntean@math.uni-bremen.de

1 Einleitung

Stahlbeton ist ein häufig genutztes Baumaterial, bestehend aus Stahlbewehrung eingeschlossen in Beton. Während der Herstellung des Betons bilden sich in diesem Hohlräume, so daß der ausgehärtete Beton porös ist und Schadstoffe von außen durch die Poren eindringen können. Diese Schadstoffe können mit im Beton vorhandenen Stoffen chemisch reagieren. Hat diese Reaktion auch nicht immer negative Auswirkungen auf den Beton selbst, so kann jedoch der Stahl durch die Folgen der Reaktion beschädigt werden.

Die Reaktion von Kohlendioxid mit Stoffen im Beton wird Karbonatisierung genannt. CO_2 im Porenwasser reagiert zum Beispiel mit dem dort vorhandenen Calciumhydroxid zu Calciumkarbonat und Wasser. Das Calciumkarbonat setzt sich in den Poren ab und verringert die Porosität, dies kann die Festigkeit des Betons erhöhen. Gleichzeitig sinkt jedoch durch den Verbrauch von $Ca(OH)_2$ der pH-Wert des Porenwassers von ursprünglich etwa 12.5 auf unter 9. Die Passivschicht des Stahls wird instabil und der Stahl ist Korrosionsangriffen ungeschützt ausgesetzt (vgl. Kropp, 1995). Die Dauerhaftigkeit des Stahlbetons ist dadurch gefährdet.

Experimente, wie beispielsweise das beschleunigte Karbonatisierungsexperiment durchgeführt von Franke & Sisomphon (2002), zeigen, daß sich während des Karbonatisierungsvorgangs eine Art Grenzschicht bildet, die mit der Zeit in den Stahl hineinwandert. Vor dieser Schicht hat noch keine Karbonatisierung stattgefunden, wohingegen die Karbonatisierung hinter der Schicht im wesentlichen abgeschlossen ist.

Theoretische Modelle, die diesen Vorgang beschreiben, sollen es ermöglichen, Vorhersagen über die Karbonatisierung und damit über eine mögliche Schädigung des Stahlbetons zu machen. Ein theoretisches Modell für den Transport und die chemischen Reaktionen der für die Korrosion entscheidenden Stoffe in Beton wurde von Steffens (2002) entwickelt. Ein anderes Modell, entwickelt von Brieger & Wittmann (1986) und Böhm, Kropp & Muntean (2003*a*), modelliert die Karbonatisierungsreaktion nur auf der in den Beton wandernden Grenzschicht. Dieses Modell wurde ausgebaut von Böhm, Kropp & Muntean (2003*b*), indem die Reaktion auf dem gesamten Gebiet vor der Grenzschicht aber mit unterschiedlich starken Reaktionsraten angenommen wurde.

In dieser Arbeit wird, aufbauend auf das Zwei-Regionen-Modell in Böhm *et al.* (2003*b*), der Einfluß der Struktur und Größe der Reaktionsterme untersucht. Hierfür werden die freien Parameter in den in Böhm *et al.* (2003*b*) benutzten Reaktionsraten variiert und die resultierende Karbonatisierungstiefe simuliert. Neben den Simulationen wird insbesondere auf Schwierigkeiten und Probleme bei der numerischen Lösung der Modellgleichungen hingewiesen und Auswege diskutiert.

Um das theoretische Modell von Böhm *et al.* (2003*b*) einzuführen werden zunächst in Kapitel 2 die verwendeten Bilanzgleichungen, Randbedingungen sowie Reaktionsraten vorgestellt und zudem der Einfluß der Porosität des Betons diskutiert. Um das entstandene System partieller Differentialgleichungen mit Rand- und Anfangswerten zu lösen verwendeten Böhm *et al.* (2003*b*) die Finite-Elemente-Methode. Kapitel 3 widmet sich diesem Verfahren und daraus resultierenden Problemen und Implementierungsfeinheiten. In Kapitel 4 schließlich zeigen Simulationskurven der Karbonatisierungstiefe den Einfluß der einzelnen Parameter in den gewählten Reaktionsraten, weitere Simulationen zeigen den Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Stoffe über die Zeit. Die Ergebnisse der Simulationen werden in Kapitel 5 zusammengefaßt und es wird auf mögliche Variationen und Erweiterungen des Modells eingegangen.

2 Das Modell

2.1 Setting und Bezeichnungen

Während der Karbonatisierung des Betons finden eine Vielzahl chemischer Reaktionen statt. Die hier betrachtete Karbonatisierung von Calciumhydroxid kann wie folgt beschrieben werden: Durch die Poren dringt CO_2 in den Beton ein, verteilt sich in der Luftphase der Poren und löst sich im Porenwasser. Hier reagiert es mit dem vorhandenen $Ca(OH)_2$ zu $CaCO_3$ und H_2O,

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O. \tag{2.1}$$

Unter natürlichen Umweltbedingungen geschieht dieser Prozeß nur sehr langsam. Um experimentelle Ergebnisse zu erhalten, werden daher „Accelerated carbonation experiments“ (ace) durchgeführt. In diesen Experimenten wird eine Betonprobe einer stark mit CO_2 angereicherten Umgebung ausgesetzt. Es zeigt sich, daß sich bei der Karbonatisierung eine Front bildet, vor der noch keine Reaktion stattgefunden hat und die sich im Laufe der Zeit in den Beton hineinfrißt. Diese Beobachtung soll im folgenden durch das in Böhm *et al.* (2003*b*) eingeführte Zwei-Regionen-Modell beschrieben werden. Die Betonprobe Ω ist in drei Bereiche aufgeteilt. In der angrenzend an den Betonrand mit der Zeit wachsenden Region Ω_1 ist die Karbonatisierung im wesentlichen abgeschlossen, die Reaktionsrate ist klein. In der Mitte des Betons, in Ω_2, hat noch keine Karbonatisierung stattgefunden. Zwischen Ω_1 und Ω_2 in einem sehr kleinen Bereich Ω_ϵ dagegen findet der Hauptteil der Karbonatisierungsreaktion statt. Abbildung 1 zeigt diese Regionen im Falle eines zylindrischen Betonkörpers bei homogenen Umgebungsbedingungen.

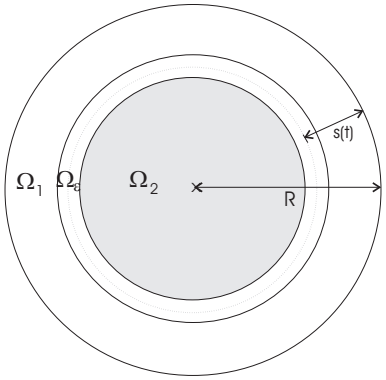

Abbildung 1: Querschnitt einer zylindrischen Betonprobe. Die Betonprobe in verschiedene Regionen aufgeteilt. Die Karbonatisierungsfront liegt zwischen Ω_1 und Ω_2. Ω_ϵ ist hier vergrößert dargestellt.

In dieser Arbeit wird nur der eindimensionale Fall betrachtet. Wegen der Symmetrie des Zylinders reicht es, nur den Bereich bis zur Mitte zu modellieren, wie in Abbildung 2 dargestellt. Die Breite von Ω_ϵ ist durch $\epsilon > 0$ gegeben, die Karbonatisierungsgeschwindigkeit $\dot{s}(t)$ wird in der Mitte von Ω_ϵ angenommen.

Beton ist ein poröses Medium, aufgeteilt in eine Feststoffmatrix sowie den Porenraum. Die Porosität gibt das Verhältnis zwischen Feststoffmatrix und Porenraum an und ist durch

$$\Phi_s = \frac{\text{Matrixvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \in (0,1) \quad \text{und} \quad \Phi_p = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \in (0,1)$$

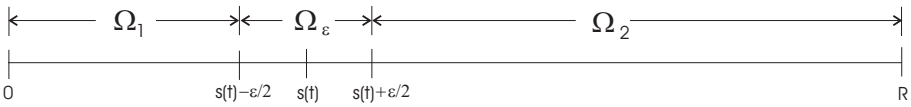

Abbildung 2: Eindimensionaler Fall. In Ω_1 ist die Karbonatisierungsreaktion fast abgeschlossen, während starke Karbonatisierung in Ω_ϵ stattfindet. In Ω_2 finden noch keine Reaktionen statt.

definiert, wobei $\Phi_s + \Phi_p = 1$ gilt. Der Porenraum ist in die Phasen Luft und Wasser aufgeteilt. Die entsprechenden Porositäten sind als

$$\Phi_{pa} = \frac{\text{Luftvolumen in den Poren}}{\text{Porenvolumen}} \in [0,1] \quad \text{und} \quad \Phi_{pw} = \frac{\text{Wasservolumen in den Poren}}{\text{Porenvolumen}} \in [0,1]$$

mit $\Phi_{pa} + \Phi_{ps} = 1$ definiert.

Die Konzentration von CO_2 sei mit c bezeichnet, die Konzentration von $Ca(OH)_2$ mit h, von $CaCO_3$ mit b und von H_2O mit w. Da die Reaktion nur im Wasser stattfindet, ist es nötig, die Konzentrationen in Wasser und Luft getrennt zu betrachten. Die Konzentration in der Luftphase ist mit dem Index a, in der Wasserphase mit w gekennzeichnet.

2.2 Bilanzgleichungen

Die verschiedenen Konzentration müssen Bilanzgleichungen erfüllen, die im allgemeinen Fall

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot j_u = f_u \tag{2.2}$$

lauten, wobei die Konzentration des Stoffes u im folgenden für c, h, b und w steht. Konvektion vernachlässigend wird der Fluß j_u des Stoffes mit dem FICK'schen Gesetz,

$$j_u = -D_u \nabla u, \tag{2.3}$$

modelliert, wobei der effektive Diffusionskoeffizient D_u vom diffundierten Stoff und dem Trägermedium abhängt. In der rechten Seite f_u sind die möglichen Quellen und Senken für u zusammengefaßt: Quellen und Senken durch „wegreagieren“, f_{uReak}, der CO_2- Austausch zwischen Wasser und Luft modelliert durch das Henry-Gesetz, f_{uHenry}, Lösung von $Ca(OH)_2$ in Wasser, f_{hDiss}, sowie Fällung von $CaCO_3$, f_{bPrec}.
Mit der Reaktionsgleichung (2.1) gilt für den Reaktionsterm

$$f_{Reak} \;:=\; -f_{c_wReak} = -f_{hReak} = f_{bReak} = f_{wReak}.$$

Da durch den CO_2-Austausch zwischen Luft und Wasser kein CO_2 verloren geht, gilt $f_{Henry} := f_{c_wHenry} = -f_{c_aHenry}$. Lösung von $Ca(OH)_2(s)$ in Wasser, f_{hDiss}, kann ähnlich wie der CO_2-Austausch modelliert werden. Um das System zu vereinfachen sei im folgenden jedoch $f_{hDiss} = 0$ angenommen, das gesamte $Ca(OH)_2$ ist bereits zu Anfang der Betrachtung gelöst. Die Quellen und Senken sind

$$f_{Henry} = P_H(Q_H c_a - c_w) \;\text{ mit } P_H, Q_H > 0, \tag{2.4}$$

$$f_{bPrec} = f_{Reak}. \tag{2.5}$$

Die letzte Gleichung besagt, daß das durch Reaktion im Wasser entstandene $CaCO_3$ sich sofort verfestigt. Die Menge des in der Matrix abgesetzten $CaCO_3$ ist also gerade die Menge, die durch Reaktion im Wasser entstanden ist.

Gleichung (2.2) gilt nur dort, wo der Stoff auch wirklich vorhanden ist, also je nach u in der Luft- oder Wasserphase der Poren oder in der Feststoffmatrix. Um eine auf dem ganzen Gebiet $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ geltende Gleichung zu erhalten, muß die Konzentration mit den Porositäten multipliziert werden, allgemein für die Luftphase gilt also zum Beispiel

$$\frac{\partial(\Phi_p \Phi_{pa} u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\Phi_p \Phi_{pa} j_u) = \Phi_p \Phi_{pa} f_u \qquad \text{in } \Omega_1 \cup \Omega_\epsilon. \tag{2.6}$$

Die Gleichung läßt sich unter der Annahme vereinfachen, daß die Porositäten konstant sind. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall. Durch die Reaktion wird Wasser gewonnen und somit steigt der Wassergehalt in den Poren, durch Fällung von $CaCO_3$ „wächst“ die Matrix und zudem kann weiteres Wasser von außen eindringen. Wird dies jedoch vernachlässigt und die Porositäten als konstant angenommen, so können diese – mit obigen Flüssen und Quellen – aus den Bilanzgleichungen herausgekürzt werden. Das System der partiellen Differentialgleichungen lautet dann

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_a}{\partial t} + \nabla \cdot j_{c_a} &= -f_{Henry} && \text{in } \Omega_1 \cup \Omega_\epsilon, \\
\frac{\partial c_w}{\partial t} + \nabla \cdot j_{c_w} &= f_{Henry} - f_{Reak} && \text{in } \Omega_1 \cup \Omega_\epsilon, \\
\frac{\partial h_w}{\partial t} + \nabla \cdot j_{h_w} &= -f_{Reak} && \text{in } \Omega, \\
\frac{\partial b}{\partial t} &= f_{Reak} && \text{in } \Omega_1 \cup \Omega_\epsilon, \\
\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot j_w &= f_{Reak} && \text{in } \Omega.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Die Bilanzgleichung für b beschreibt die Konzentration von $CaCO_3$ in der Feststoffmatrix des Betons. Wegen der Annahme der sofortigen Fällung befindet sich kein $CaCO_3$ in den Poren und der sehr kleine Fluß ist als nicht vorhanden angenommen.

Rand- und Anfangswerte

CO_2 dringt von außen bis an die Grenzschicht vor, eine Bedingung an die Grenzfläche zwischen Ω_ϵ und Ω_2 ist daher durch

$$j_c(x,t) = c(x,t)\dot{s}(t), \qquad \text{an der Stelle } x = s(t) + \epsilon/2, \quad t \geq 0, \tag{2.8}$$

für CO_2 sowohl in Luft, c_a, als auch in Wasser, c_w, gegeben. $\dot{s}(t)$ ist die Fortbewegungsgeschwindigkeit von Ω_ϵ in den Beton hinein.

Am äußeren Rand von Ω werden Dirichlet-Randbedingungen, im Mittelpunkt der Betonprobe wegen der Symmetrie Neumann-Randbedingungen angenommen,

$$u(x,t) = \lambda_u \qquad \text{auf dem äußeren Rand von } \Omega, \tag{2.9}$$

$$j_u(x,t) = 0 \qquad \text{im Mittelpunkt von } \Omega. \tag{2.10}$$

Als Anfangswert wird λ_u auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ bzw. ganz Ω gewählt.

2.3 Reaktionsraten

Die Reaktion wird nach dem Zwei-Regionen-Modell

$$f_{Reak} = \chi_1 f_{Reak1} + \chi_\epsilon f_{Reak\epsilon}, \tag{2.11}$$

mit den charakteristischen Funktionen χ_1 und χ_ϵ mit $\chi_1 = \begin{cases} 1 & \text{in } \Omega_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ modelliert. Die Reaktionsraten[1] sind

$$\begin{aligned} f_{Reak1} &:= \delta_1 A e^{-E_0/RT} c_w^p h_w^q, \\ f_{Reak\epsilon} &:= \delta_\epsilon A e^{-E_0/RT} f_1(\psi) f_2(b) f_3(c_w) f_4(h_w), \end{aligned}$$

wobei δ_1 und δ_2 Materialkonstanten sind. T ist die absolute Temperatur und E_0 ist die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um die Reaktion auszulösen (vgl. Atkins, 1990). Die Stoßzahl A gibt die Anzahl der Zusammenstöße reaktiver Teilchen pro Sekunde an. Die Funktion f_1 gibt den Einfluß der Betonfeuchte auf die Reaktion an. Die f_i sind als

$$\begin{aligned} f_1(\psi) &:= \begin{cases} 0, & 0 \le \psi \le \psi_{min}, \\ 5/2(\psi - \psi_{min}), & \psi_{min} < \psi \le 0.9, \\ 1, & 0.9 < \psi \le 1, \end{cases} \\ f_2(b) &:= 1 - (b/b_{max})^{r_1}, \\ f_3(c_w) &:= c_w/c_{wmax}, \\ f_4(h_w) &:= h_w^{r_2}, \end{aligned}$$

modelliert, wobei $\psi := RH$ die relative Feuchte ist. $r_1 > 0, b_{max} > 0, c_{wmax} > 0$ und $r_2 \in [0,2]$ sind Konstanten.

Die Fortbewegungsgeschwindigkeit $\dot{s}(t)$ der Karbonatisierungsfront kann nach Böhm *et al.* (2003*a*,*b*) durch

$$\dot{s}(t) = \epsilon \cdot \frac{\int_{\Omega_\epsilon} f_{Reak\epsilon}(x,t)\,dx}{\int_{\Omega_\epsilon} h(x,t)\,dx} \tag{2.12}$$

modelliert werden, wobei der Anfangswert $s(0) = s_0 > 0$ so gewählt wird, daß ganz Ω_ϵ in Ω liegt. Zudem muß immer $s_0 \le s(t) < R$ für $t > 0$ gelten.

3 Numerische Lösung

3.1 Transformation auf ein festes Intervall

Bei dem Problem (2.7) handelt es sich um ein Moving-Boundary-Problem, da sich Ω_ϵ mit der Zeit in den Beton frißt und Ω_1 somit wächst. Die Gleichungen für c_a, c_w und b gelten nur auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$, die für h und w jedoch auf ganz Ω. Es ist daher nötig, diese in $h_w^{(1)} := h_w\big|_{\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon}$ und $h_w^{(2)} := h_w\big|_{\Omega_2}$, sowie $w^{(1)}$ und $w^{(2)}$ aufzusplitten (die Notation $^{(1)}$ wird später der Einfachheit halber weggelassen). An der Kontaktstelle zwischen $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ und Ω_2 müssen spezielle Randwerte beachtet werden: Die Lösung an der Grenzfläche soll stetig sein, $u^{(1)}(s(t) + \epsilon/2) = u^{(2)}(s(t) + \epsilon/2)$ und $u^{(1)\prime}(s(t) + \epsilon/2) = u^{(2)\prime}(s(t) + \epsilon/2)$.

Die zeitabhängigen Gebiete $(\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon)(t)$ und $\Omega_2(t)$ werden durch die Variablentransformation

$$y = \begin{cases} \frac{x}{s(t)+\epsilon/2}, & x \in [0, s(t) + \frac{\epsilon}{2}] \\ \frac{R-x}{R-s(t)+\epsilon/2}, & x \in [s(t) + \frac{\epsilon}{2}, R] \end{cases} \tag{3.1}$$

[1] Die Reaktionsraten entsprechen denen in Böhm *et al.* (2003*b*), sind jedoch auf den Gebieten Ω_1 und Ω_ϵ vertauscht worden. Später (vgl. Kapitel 4) wird der Einfluß von $f_2(b)$ aufgrund numerischer Instabilität vernachlässigt.

in die Intervalle [0,1] überführt. Die Grenze zwischen Ω_1 und Ω_ϵ ist durch $l_{1\epsilon} = 1 - \frac{\epsilon}{s(t)-\epsilon/2}$ gegeben. Für $\hat{u}(y,t) = u(x,t)$ erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} &= \frac{\partial \hat{u}}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t} + \dot{\hat{u}} = -y\frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}\frac{\partial \hat{u}}{\partial y} + \dot{\hat{u}} \\ \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x}\right) = \frac{1}{(s(t)+\epsilon/2)^2}\frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial y^2} \end{aligned} \tag{3.2}$$

und analog für $u^{(2)}$ in Ω_2

$$\frac{\partial \hat{u}^{(2)}}{\partial t} = y\frac{\dot{s}(t)}{R-s(t)+\epsilon/2}\frac{\partial \hat{u}^{(2)}}{\partial y} + \dot{\hat{u}}^{(2)}, \qquad \frac{\partial^2 \hat{u}^{(2)}}{\partial x^2} = \frac{1}{(R-s(t)+\epsilon/2)^2}\frac{\partial^2 \hat{u}^{(2)}}{\partial y^2}.$$

Nach Homogenisierung der Randbedingungen,

$$u(y,t) := \hat{u}(y,t) - \lambda_u,$$

lauten die Bilanzgleichungen allgemein

$$\dot{u} = \frac{D_u}{(s(t)+\epsilon/2)^2}u'' + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yu' + f_u \qquad \text{auf } \Omega_1 \cup \Omega_\epsilon, \tag{3.3}$$

$$\dot{u}^{(2)} = \frac{D_u}{(R-s(t)+\epsilon/2)^2}u^{(2)\prime\prime} - \frac{\dot{s}(t)}{R-s(t)+\epsilon/2}yu^{(2)\prime} + f_u \qquad \text{auf } \Omega_2, \tag{3.4}$$

und das System (2.7) transformiert sich zu

$$\begin{aligned} \dot{c}_a &= \frac{D_{c_a}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}c_a'' + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yc_a' - f_{Henry}, \\ \dot{c}_w &= \frac{D_{c_w}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}c_w'' + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yc_w' + f_{Henry} - f_{Reak}, \\ \dot{h}_w &= \frac{D_{h_w}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}h_w'' + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yh_w' - f_{Reak}, \\ \dot{h}_w^{(2)} &= \frac{D_{h_w}}{(R-s(t)+\epsilon/2)^2}h_w^{(2)\prime\prime} - \frac{\dot{s}(t)}{R-s(t)+\epsilon/2}yh_w^{(2)\prime}, \\ \dot{b} &= \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yb' + f_{Reak}, \\ \dot{w} &= \frac{D_w}{(s(t)+\epsilon/2)^2}w'' + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yw' + f_{Reak}, \\ \dot{w}^{(2)} &= \frac{D_w}{(s(t)-\epsilon/2)^2}w^{(2)\prime\prime} - \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}yw^{(2)\prime} \end{aligned} \tag{3.5}$$

($^{(2)}$ kennzeichnet den Stoff in Ω_2, ohne Kennzeichnung steht für den Stoff in $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$)
mit homogenen Randbedingungen $u(0) = 0$ auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ für alle $t \geq 0$. Die Grenzschicht-Bedingungen (2.8) für c_w und c_a transformieren sich zu

$$\begin{aligned} \frac{-D_{c_w}}{s(t)+\epsilon/2}c_w'(1,t) &= \dot{s}(t)(c_w(1,t) + \lambda_{c_w}) \\ \frac{-D_{c_a}}{s(t)+\epsilon/2}c_a'(1,t) &= \dot{s}(t)(c_a(1,t) + \lambda_{c_a}) \end{aligned} \tag{3.6}$$

für alle $t \geq 0$.

Die Reaktionsraten sind durch

$$\begin{aligned} f_{Reak1} &= \delta_1 A e^{-E_0/RT}\,(c_w(y,t) - \lambda_{c_w})^p\,(h_w^{(1)}(y,t) - \lambda_{h_w})^q \\ f_{Reak\epsilon} &= \delta_\epsilon A e^{-E_0/RT}\,f_1(\psi)\,\left(1 - \left(\frac{b(y,t)+\lambda_b}{b_{max}}\right)\right)^{r_1}\left(\frac{c(y,t)+\lambda_c}{c_{max}}\right)(h_1(y,t)+\lambda_{h_1})^{r_2}\,\phi_j(y), \end{aligned}$$

für $y \in [0,1], t \geq 0$, gegeben.

3.2 Schwache Formulierung und Finite-Elemente-Ansatz

Das resultierende System partieller Differentialgleichungen (2.7) wird nun mit der Methode der Finiten Elemente gelöst. Hierfür wird die schwache Form der partiellen Differentialgleichungen formuliert, allgemein

$$\int_0^1 \dot{u}\varphi \, dy = \frac{D_u}{(s(t)+\epsilon/2)^2} \int_0^1 u''\varphi \, dy + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2} \int_0^1 yu'\varphi \, dy + \int_0^1 f_{Henry}\varphi \, dy + \int_0^1 f_{Reac}\varphi \, dy,$$

wobei u' die Differentiation nach der Ortsvariablen y und $\dot{u}$ die Differentiation nach der Zeitvariablen t kennzeichnet.

Das Intervall [0,1] ist in n äquidistant verteilte Stützstellen $y_i = i/n$, $i = 0, \ldots, n$ aufgeteilt. Die Knotenbasisfunktionen sind die stückweise linearen Polynome

$$\phi_i(y) = \begin{cases} 1 - |ny - i| & \text{für } y \in [y_{i-1}, y_{i+1}] \cap [0,1], \\ 0 & \text{sonst in } [0,1]. \end{cases} \tag{3.7}$$

Um das System parabolischer partieller Differentialgleichungen zu lösen, wird zunächst eine Ortsdiskretisierung vorgenommen. Auf den beiden transformierten Teilgebieten $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ und Ω_2 sieht die Ortsdiskretisierung leicht verschieden aus, da in Ω_2 Neumann-Randbedingungen auf beiden Seiten, in $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ jedoch auf einer Seite homogenisierte Dirichlet-Randbedingung gelten.

FEM auf Ω_2

Zunächst werden die Bilanzgleichungen für $u^{(2)}$ auf dem Gebiet Ω_2 betrachtet. Auf Ω_2 gelten Neumann-Randbedingungen auf beiden Seiten. Mit $\varphi = \sum_{i=0}^n \eta\phi_i$ und partieller Integration folgt aus (3.4)

$$\begin{aligned} \int_0^1 \dot{u}^{(2)}\phi_i dy =& \frac{D_u}{(R - s(t) + \epsilon/2)^2} \left(u^{(2)\prime}\phi_i \Big|_0^1 - \int_0^1 u^{(2)\prime}\phi_i' dy \right) \\ & - \frac{\dot{s}(t)}{R - s(t) + \epsilon/2} \int_0^1 yu^{(2)\prime}\phi_i dy \end{aligned}$$

für $i = 0, \ldots, n$.
Mit dem Ansatz $u^{(2)} = \sum_{j=0}^n u_j^{(2)}(t)\phi_j(y)$ und der Matrixschreibweise

$$\begin{aligned} [M^{(2)}]_{ij} &= \int_0^1 \phi_i\phi_j dy, & [K^{(2)}]_{ij} &= \int_0^1 \phi_i'\phi_j' dy, \\ [L^{(2)}]_{ij} &= \int_0^1 y\phi_i\phi_j' dy, & [U^{(2)}]_i &= u_i^{(2)} \end{aligned} \tag{3.8}$$

für $i, j = 0, \ldots, n$, also $M^{(2)}, L^{(2)}, K^{(2)} \in \mathbb{R}^{(n+1)\times(n+1)}$, $V^{(2)}, U^{(2)} \in \mathbb{R}^{(n+1)}$ folgt

$$\int_0^1 \dot{u}^{(2)}\phi_i dy = \sum_{j=0}^n \dot{u}_j^{(2)} \int_0^1 \phi_i\phi_j = M^{(2)}\dot{U}^{(2)},$$

$$\int_0^1 u^{(2)\prime}\phi_i' dy = K^{(2)}U^{(2)}, \qquad \int_0^1 yu^{(2)\prime}\phi_i dy = L^{(2)}U^{(2)}$$

und man erhält

$$M^{(2)}\dot{U}^{(2)} = \frac{-D_u}{(R - s(t) + \epsilon/2)^2} K^{(2)}U^{(2)} - \frac{\dot{s}(t)}{R - s(t) + \epsilon/2} L^{(2)}U^{(2)}.$$

Wie Grenzschicht-Bedingungen zwischen zwei Gebieten behandelt werden können, wird beispielsweise in Marsal (1975) für Randwertprobleme in zusammengesetzten Medien erläutert. Hier wird vereinfachend der Wert für $\dot{u}^{(2)}(1)$ per Hand durch Interpolation

$$\dot{u}_n^{(2)} = \dot{u}_{n-1} + \frac{(\dot{u}_{n-1}^{(2)} - \dot{u}_{n-1})}{R} \cdot (s + \epsilon/2) \tag{3.9}$$

gesetzt.

FEM auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$

Auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ gelten für die Bilanzgleichungen bei $y = 0$ homogene Dirichlet-Bedingungen. Die Ansatzfunktion ϕ_0 wird somit nicht genutzt, es ergeben sich leicht veränderte Steifigkeitsmatrizen: Mit $\varphi = \sum_{i=1}^n \eta\phi_i$ und partieller Integration folgt aus (3.4)

$$\begin{aligned}\int_0^1 \dot{u}\phi_i dy =& \frac{D_u}{(s(t) + \epsilon/2)^2} \left(u'\phi_i \Big|_0^1 - \int_0^1 u'\phi_i' dy \right) \\ &+ \frac{\dot{s}(t)}{s(t) + \epsilon/2} \int_0^1 y u'\phi_i dy + \int_0^1 f_{Henry}\phi_i \, dy + \int_0^1 f_{Reac}\phi_i \, dy\end{aligned}$$

für $i = 1, \ldots, n$, wobei in

$$u'\phi_i \Big|_0^1 = u'(1,t)\phi_i(1) - \underbrace{u'(0,t)\phi_i(0)}_{=0 \ \forall \, i=1,\ldots,n} \tag{3.10}$$

für $u = c_a, c_w$ die Randbedingungen (3.6) eingesetzt werden. Für h, w gilt, analog zu der Bedingung (3.9),

$$\dot{u}_n = \dot{u}_{n-1} + \frac{(\dot{u}_{n-1}^{(2)} - \dot{u}_{n-1})}{R} \cdot (s + \epsilon/2). \tag{3.11}$$

Mit dem Galerkin-Ansatz $u = \sum_{j=1}^n u_j(t)\phi_j(y)$ ergeben sich Steifigkeitsmatrizen $M, L, K \in \mathbb{R}^{(n)\times(n)}$ sowie $U \in \mathbb{R}^{(n)}$ analog zu (3.8), nur mit fehlender erster Spalte und Zeile. Weiterhin sei $[V^{(2)}]_i = \int_0^1 \phi_i dy, \ i = 1 \cdots, n, \ V \in \mathbb{R}^n$. Damit ergeben sich Bilanzgleichungen der Form

$$M\dot{U} = \frac{-D_u}{(s(t) + \epsilon/2)^2}(u'(1,t)\phi_i(1) - KU) + \frac{\dot{s}(t)}{s(t) + \epsilon/2} LU + F_{Henry} + F_{reak}.$$

System gewöhnlicher Differentialgleichungen

Das resultierende System gewöhnlicher Differentialgleichungen ist durch

$$\begin{aligned}
M\dot{C}_a &= \frac{-D_{c_a}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}KC_a + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}((C_a+\lambda_{c_a})e_n + LC_a) - F_{Henry},\\
M\dot{C}_w &= \frac{-D_{c_w}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}KC_w + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}((C_w+\lambda_{c_w})e_n + LC_w) + F_{Henry} - F_{Reak},\\
M\dot{H}_w^{(1)} &= \frac{-D_{h_w}}{(s(t)+\epsilon/2)^2}KH_w^{(1)} + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}(LH_w^{(1)}) - F_{Reak},\\
M^{(2)}\dot{H}_w^{(2)} &= \frac{-D_{h_w}}{(R-s(t)+\epsilon/2)^2}K^{(2)}H_w^{(2)} - \frac{\dot{s}(t)}{R-s(t)+\epsilon/2}(L^{(2)}H_w^{(2)}),\\
M\dot{B} &= \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}LB + F_{Reak},\\
M\dot{W}^{(1)} &= \frac{-D_w}{(s(t)+\epsilon/2)^2}KW^{(1)} + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)+\epsilon/2}(LW^{(1)}) + F_{Reak},\\
M^{(2)}\dot{W}^{(2)} &= \frac{-D_w}{(R-s(t)+\epsilon/2)^2}K^{(2)}W^{(2)} - \frac{\dot{s}(t)}{R-s(t)+\epsilon/2}(L^{(2)}W^{(2)}),
\end{aligned} \tag{3.12}$$

mit den zusätzlichen Bedingungen (3.9) und (3.11) für $u = h, b$ gegeben. Es gilt $F_{Henry} = P_H(Q_H MD - MC) + P_H(Q_H\lambda_d - \lambda_c)V$ und

$$F_{Reak} = \begin{pmatrix} f_{Reak1,1} \\ \vdots \\ f_{Reak1,n} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_{Reak\epsilon,1} \\ \vdots \\ f_{Reak\epsilon,n} \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned}
f_{Reak\epsilon,j} &= \int_0^1 \chi_1\big(1 - \frac{b(y,t)+\lambda_b}{b_{max}}\big)^{r_1}\big(\frac{c(y,t)+\lambda_c}{c_{max}}\big)\big(h_1(y,t)+\lambda_{h_1}\big)^{r_2}\phi_j(y)\ dy,\\
f_{Reak1,j} &= \int_0^1 \chi_\epsilon\big(c(y,t)+\lambda_c\big)^p\big(h_1(y,t)+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j\ dy
\end{aligned}$$

für $j = 1, \ldots, n$.

3.3 Numerische Realisierung

Bei dem System gewöhnlicher Differentialgleichungen (3.12) handelt es sich um ein steifes Problem. Zur Lösung wird die MATLAB-Methode `ode15s` genutzt, die auf numerischen Differentiationsformeln basiert. Die im System (3.12) auftauchenden Integrale werden mithilfe der Trapezregel approximiert, wobei als Stützstellen wiederum die y_i benutzt werden. Ist $y_m = {}^m/_n, m \in \{1, \ldots, n\}$, diejenige Stützstelle, die der Grenze $l_{1\epsilon}$ mit $y_m \leq l_{1\epsilon}$ am nächsten liegt, so ergibt sich bei der Berechnung der Reaktionsratenterme die Vereinfachung

$$\begin{aligned}
f_{reak1,j} &= \int_0^1 \chi_\epsilon\big(c(y,t)+\lambda_c\big)^p\big(h_1(y,t)+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j dy\\
&\approx \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{m-1}\frac{\big(c(y_i,t)+\lambda_c\big)^p\big(h_1(y_i,t)+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j + \big(c(y_{i+1},t)+\lambda_c\big)^p\big(h_1(y_{i+1},t)+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j}{2}\\
&= \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{m-1}\frac{\big(C_i+\lambda_c\big)^p\big(H_i+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j + \big(C_{i+1}+\lambda_c\big)^p\big(H_{i+1}+\lambda_{h_1}\big)^q\phi_j}{2}
\end{aligned}$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2n}(C_j + \lambda_c)^p (H_j + \lambda_{h_1})^q, & \text{für } j = m \\ \frac{1}{n}(C_j + \lambda_c)^p (H_j + \lambda_{h_1})^q, & \text{für } 0 < j < m \\ 0 & j > m \end{cases}$$

da die Basisfunktion ϕ_j nur an der Stützstelle y_j nicht verschwindet. Analog vereinfacht sich die Reaktionsrate $f_{Reak\epsilon,j}$.

Die Steifigkeitsmatrizen $M, M^{(2)}$, $K, K^{(2)}$ und $L, L^{(2)}$ sind konstant und werden im voraus berechnet. $M, M^{(2)}$ und $K, K^{(2)}$ sind symmetrisch,

$$M^{(2)} = \frac{1}{n} \cdot \begin{bmatrix} 1/3 & 1/6 & 0 & \cdots & 0 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 2/3 & 1/6 \\ 0 & \cdots & 0 & 1/6 & 1/3 \end{bmatrix}, \qquad K^{(2)} = n \cdot \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 2 & -1 \\ 0 & \cdots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}. \tag{3.13}$$

$L^{(2)}$ und L sind nicht symmetrisch,

$$L = \frac{1}{n} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{6} & \frac{(3i+1)}{6} & 0 & \cdots & 0 \\ -\frac{(3i-1)}{6} & -\frac{1}{3} & \frac{(3i+1)}{6} & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & -\frac{1}{3} & \frac{(3i+1)}{6} \\ 0 & \cdots & 0 & -\frac{(3i-1)}{6} & \frac{(3n-1)}{6} \end{bmatrix}. \tag{3.14}$$

M, K und L entstehen aus $M^{(2)}, K^{(2)}$ und $L^{(2)}$ durch Streichen der ersten Zeile und Spalte. Der Vektor V läßt sich als $V = [1/n, \ldots, 1/n, 1/2n]$ berechnen.

Es ist zu beachten, daß bei der Ortsdiskretisierung der partiellen Differentialgleichungen ausreichend Stützstellen gewählt werden. Da im Laufe der Zeit das Gebiet Ω_1 und damit $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ wächst, verringert sich bei äquidistanter Stützstellenwahl die Anzahl der Stützstellen in Ω_ϵ mit der Zeit. Es muß gewährleistet werden, daß immer ausreichend Stützstellen in Ω_ϵ liegen.

3.4 Numerische Probleme

Die Matrix L ist sehr schlecht konditioniert. Bei $n = 20$ Stützstellen liegt die Konditionszahl ungefähr bei $2 \cdot 10^3$, bei $n = 50$ bereits bei etwa 10^5. Dies führt zu starker numerischer Instabilität. In den Bilanzgleichungen, in denen Diffusion vorkommt, wird die Kondition verbessert, da hier im Prinzip mit einer Matrix $(\alpha K + \beta L)$ gearbeitet wird, die eine bessere Konditionszahl aufweist. Bei der Bilanzgleichung für $CaCO_3$, (b), dagegen wurde der Fluß als null angenommen, hier beeinflußt nur L die Lösung. Durch diese numerisch bedingten Probleme kommt es zum fälschlichen starken Ansteigen der Konzentration b, dieses hat Auswirkungen auf die Reaktionsraten sowie die Reaktionsgeschwindigkeit und beeinflußt alle Ergebnisse. Dieses Problem kann unterschiedlich angegangen werden:

- Einführung eines (möglichst kleinen) Diffusionsterms. Bei der Berechnung von b taucht dann nicht die Matrix L sondern eine Matrix $\alpha L + \beta K$ auf, diese besitzt eine bessere Konditionszahl als L allein. Bei Wahl eines sehr kleinen Diffusionskoeffizienten ist jedoch der Einfluß von K nicht groß genug, um den Fehler ausreichend zu unterdrücken. Simulationen zeigen, daß in diesem Fall die Anzahl der Stützstellen auf das Ergebnis entscheidend sind. Zudem bewirkt $f_2(b)$ in $f_{Reak\epsilon}$,

daß die Reaktion auf Ω_ϵ sogar völlig abbricht, sobald die Maximalkonzentration b_{max} überall in Ω_ϵ erreicht ist – aufgrund der numerischen Probleme geschieht dies sehr schnell.

- Streichung des Einflußes von $CaCO_3$ aus der Reaktionsrate $f_{Reak\epsilon}$, $f_2(b) \equiv 1$. Die Reaktionsrate $f_{Reak\epsilon}$ ist dann ähnlich wie f_{Reak1}. Damit wird zwar nicht gegen das zu starke Ansteigen von b vorgegangen, dieses hat jedoch keinen weiteren Einfluß auf die Karbonatisierungsreaktionen.

Andere Lösungen sind denkbar, so ist es z.B. möglich, daß bei Wahl anderer Methoden zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen das Problem nicht auftritt.

4 Simulationskurven

Wegen der numerischen Instabilität bei der Berechnung der Konzentration von $CaCO_3$, b, wird der Einfluß von b aus der Reaktionsrate $f_{Reak\epsilon}$ entfernt. Die in den folgenden Simulationen vereinfachte Reaktionsrate lautet demnach

$$f_{Reak} = \chi_1 \delta_1 \alpha \, c_w^p \, h_w^q + \chi_\epsilon \delta_\epsilon \alpha \, f_2(\psi) \, (c_w / c_{wmax}) \, h_w^{r_2}$$

mit $\alpha = A e^{-E_0/RT}$. Als weitere Vereinfachung wird auch der Einfluß der Feuchte ψ auf die Reaktion als konstant angenommen, $f_1(\psi) = 0.375$ (dies entspricht beispielsweise einer konstanten Feuchte von $\psi = 0.65$ bei $\psi_{min} = 0.5$). Die Fortbewegungsgeschwindigkeit $\dot{s}(t)$ wird durch

$$\dot{s}(t) = \epsilon \cdot \frac{\int_{\Omega_\epsilon} f_{Reak\epsilon}(x,t)\, dx}{\int_{\Omega_\epsilon} h(x,t)\, dx}$$

berechnet.

Die von Franke & Sisomphon (2002) in "Accelerated carbonation experiments" ermittelten Meßdaten sind in den folgenden Abbildungen durch Kreise dargestellt. Bei den Simulationen werden die im Anhang angegebenen Werte für die effektiven Diffusionskoeffizienten, Rand- und Anfangswerte (als Anfangswert wird der Randwert im ganzen Gebiet angenommen) sowie die Parameter in dem Henry-Gesetz[2] genutzt. Die Parameter in den Reaktionsraten, $r_2, p, q, \delta_1, \delta_\epsilon$ sowie die Breite ϵ werden variiert und die jeweilige Karbonatisierungstiefe simuliert. In weiteren Abbildungen sind die Konzentrationen der einzelnen Stoffe an zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die Anzahl der Stützstellen ist auf $n = 40$ (Simulationen mit größerer Anzahl an Stützstellen ergaben nur minimale Abweichungen) festgesetzt. Der Radius von Ω ist auf $R = 5$ fixiert.

[2] Für P_H sind in der Literatur verschiedene Werte zu finden (vgl Böhm *et al.* (2003*b*), Böhm *et al.* (2003*a*)). Simulationen mit verschiedenen P_H zeigen jedoch, daß kaum numerische Unterschiede bei verschiedenen P_H entstehen (z.B. bei $P_H = 800, 8000$.)

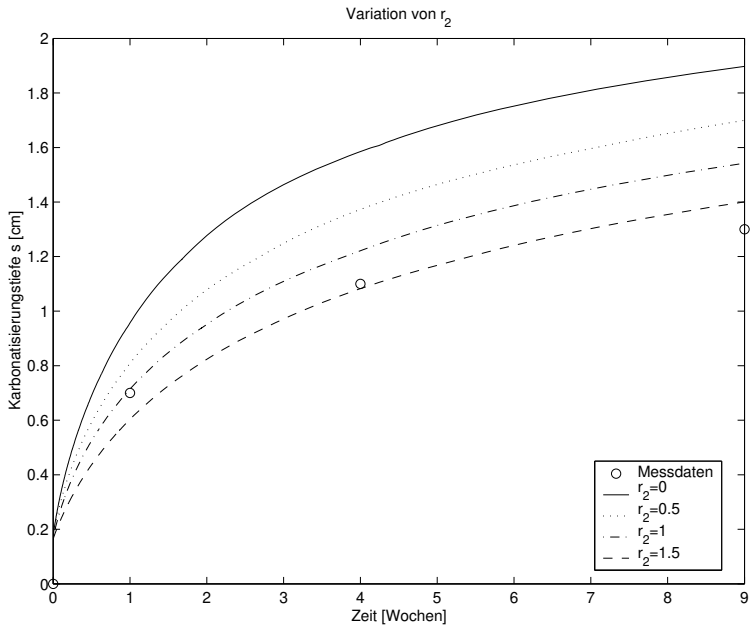

Abbildung 3: Variation von r_2 bei $p = 0.5, q = 2, \delta_1 = 0.001, \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Vergrößern von r_2 führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

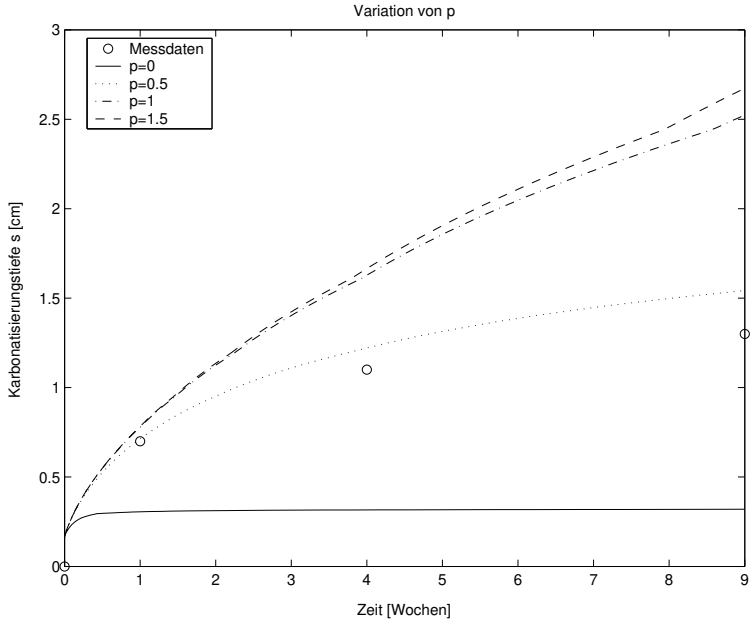

Abbildung 4: Variation von p bei $r_2 = 1, q = 2, \delta_1 = 0.001, \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Verkleinern von p führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

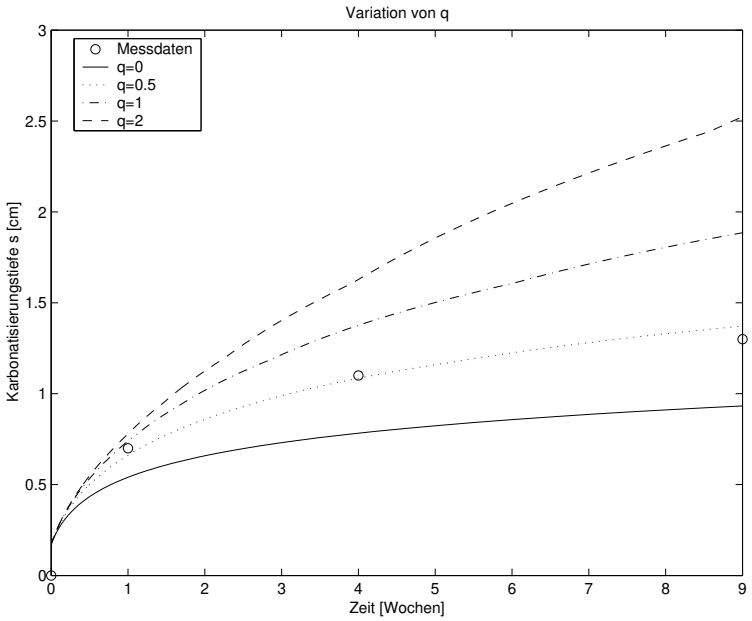

Abbildung 5: Variation von q bei $r_2 = 1, p = 1, \delta_1 = 0.001, \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Verkleinern von q führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

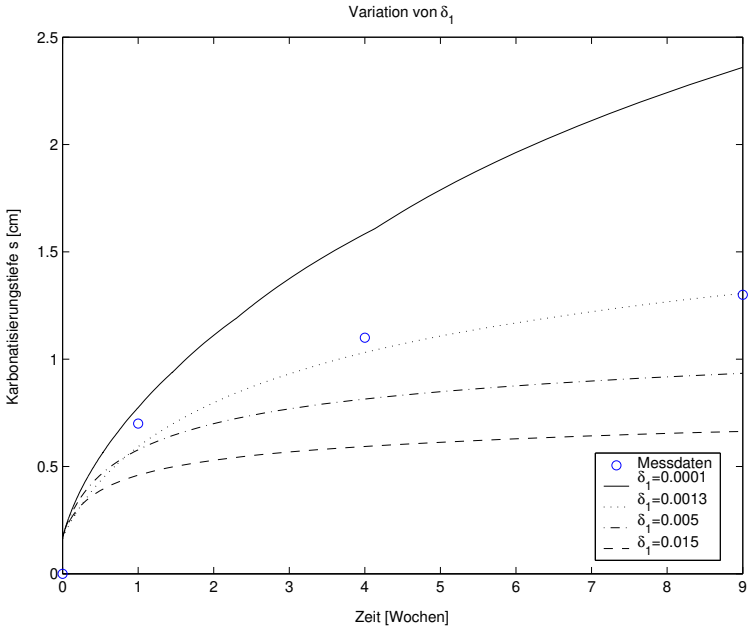

Abbildung 6: Variation von δ_1 bei $r_2 = 1, p = 0.5, q = 2, \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Vergrößern von δ_1 führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

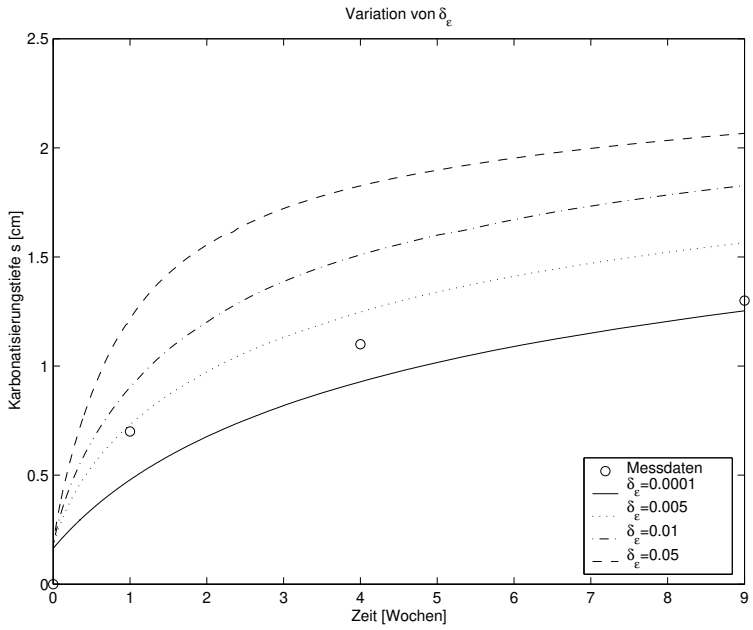

Abbildung 7: Variation von δ_ϵ bei $r_2 = 1, p = 0.5, q = 2, \delta_1 = 0.001, \epsilon = 0.125$. Verkleinern von δ_ϵ führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

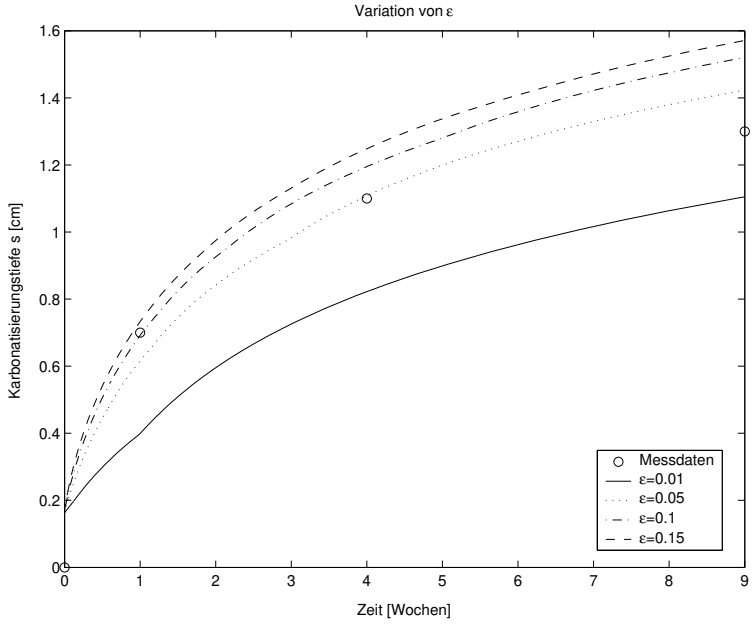

Abbildung 8: Variation von ϵ bei $r_2 = 1, p = 0.5, q = 2, \delta_1 = 0.001, \delta_\epsilon = 0.001$. Verkleinern von ϵ führt zur Verlangsamung der Karbonatisierungsfront.

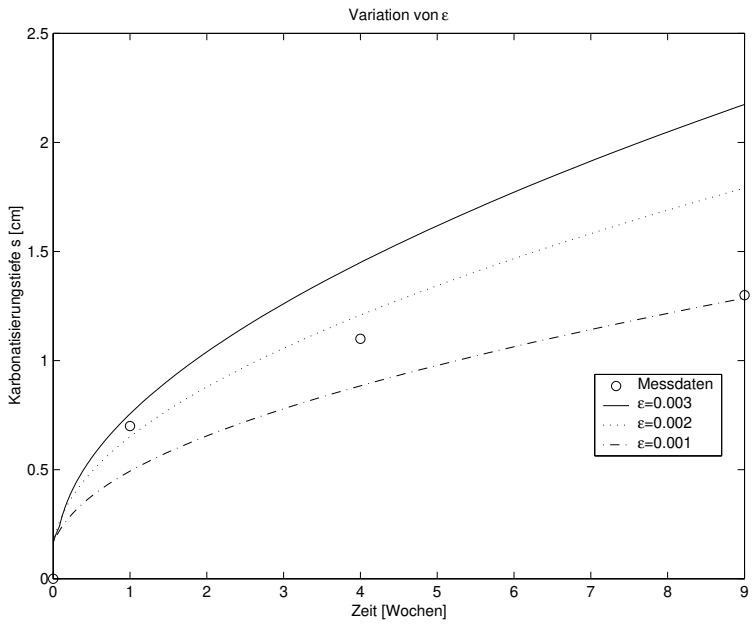

Abbildung 9: Keine Karbonatisierungsreaktion auf Ω_1, dafür starke Reaktion auf dem sehr kleinen Gebiet Ω_ϵ. Die Parameter sind $r_2 = 1, \delta_1 = 0, \delta_\epsilon = 0.05$.

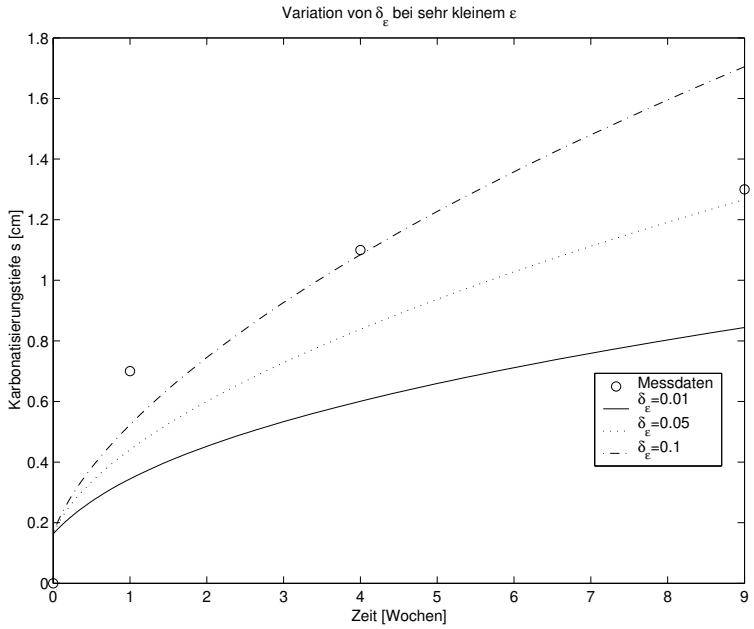

Abbildung 10: Keine Karbonatisierungsreaktion auf Ω_1, dafür starke Reaktion auf dem sehr kleinen Gebiet Ω_ϵ. Die Parameter sind $r_2 = 1, \delta_1 = 0, \epsilon = 0.001$.

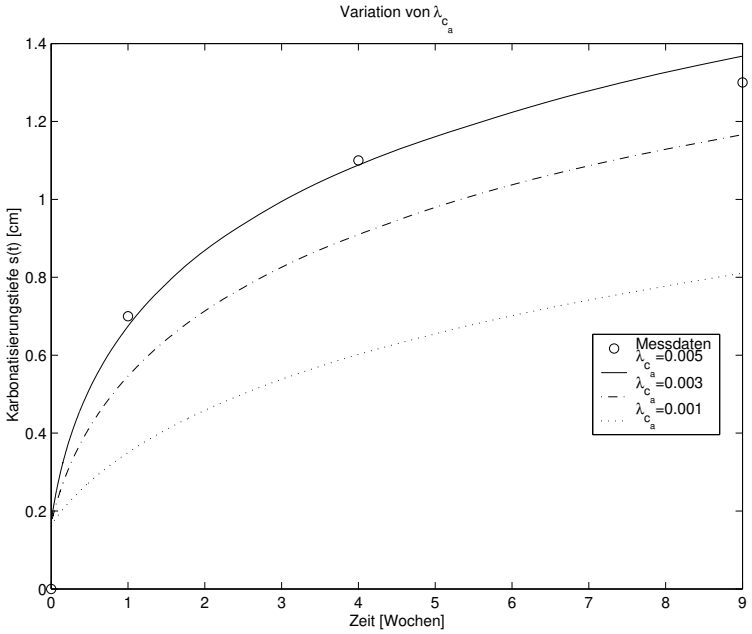

Abbildung 11: Variation von λ_{c_a} und $\lambda_{c_w} = 0.8 \cdot \lambda_{c_a}$. Die Parameter in den Reaktionsraten sind $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$.

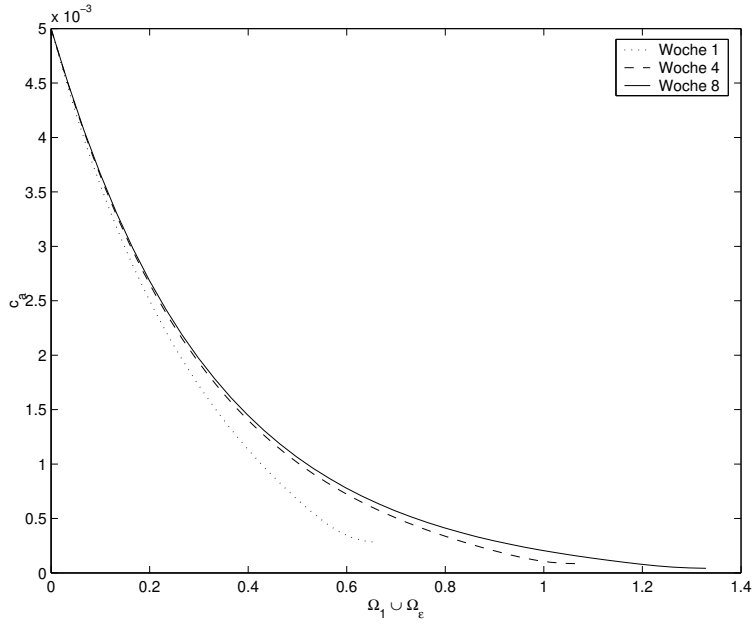

Abbildung 12: Konzentration von CO_2 in Luft in $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ bei Daten wie in Abbildung 5: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$.

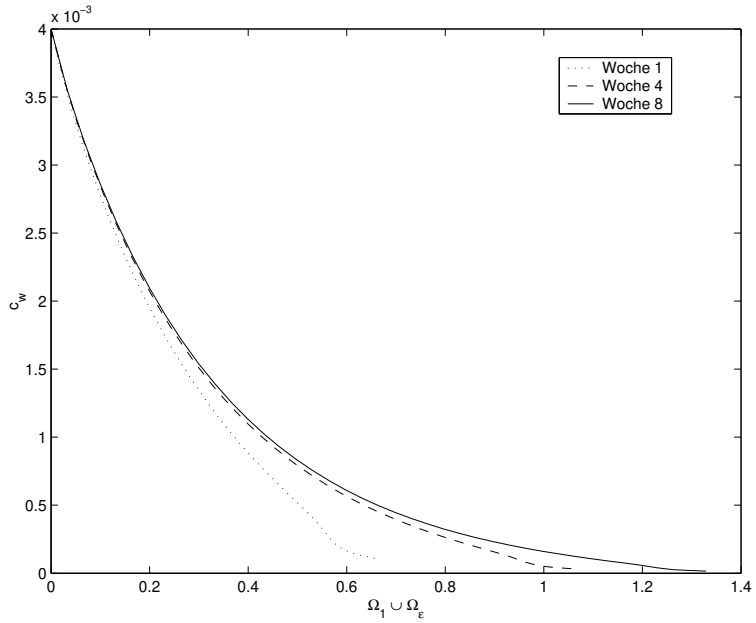

Abbildung 13: Konzentration von CO_2 in Wasser in $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ bei Daten wie in Abbildung 5: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$.

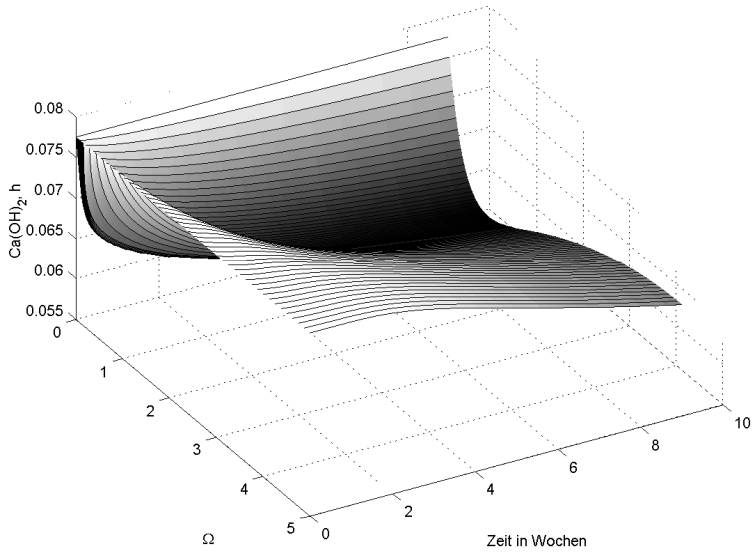

Abbildung 14: $Ca(OH)_2$ in ganz Ω bei Daten wie in Abbildung 5: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$.

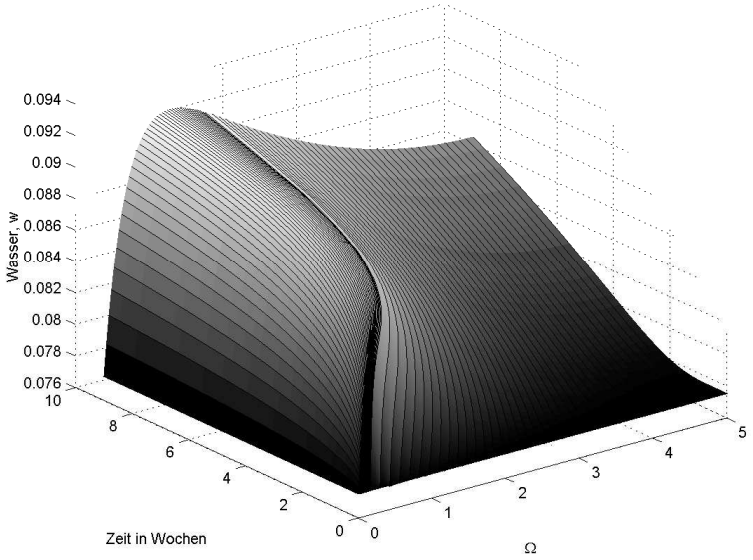

Abbildung 15: Durch Reaktion entstandenes H_2O in ganz Ω bei Daten wie in Abbildung 5: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$.

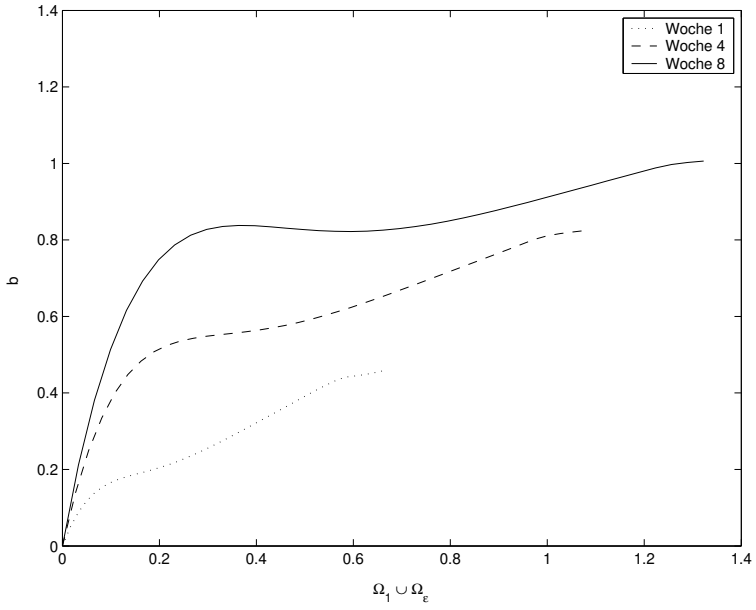

Abbildung 16: Durch Reaktion entstandenes $CaCO_3$ bei Daten wie in Abbildung 5: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Um das numerisch bedingte starke Ansteigen der Lösung etwas zu bekämpfen, wurde Diffusion mit einem effektiven Diffusionskoeffizient von $D_b = 0.005$ eingeführt. Das Ergebnis ist qualitativer, nicht quantitativer Art.

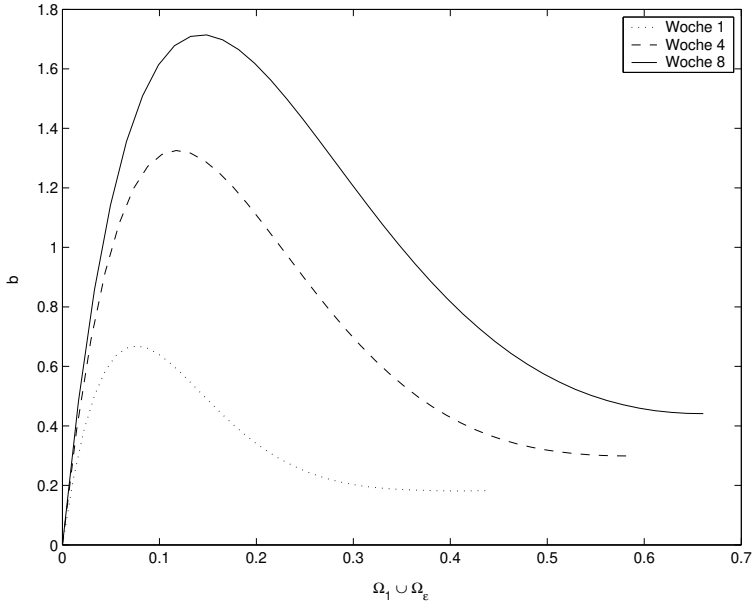

Abbildung 17: Durch Reaktion entstandenes $CaCO_3$ bei Daten wie Abbildung 16 aber mit verstärkter Karbonatisierungsreaktion auf Ω_1: $r_2 = 1, p = 1, q = 0.5, \delta_1 = 0.01, \delta_\epsilon = 0.001, \epsilon = 0.125$. Um das numerisch bedingte starke Ansteigen der Lösung etwas zu bekämpfen, wurde Diffusion mit einem effektiven Diffusionskoeffizient von $D_b = 0.005$ eingeführt.

5 Ergebnisse

5.1 Diskussion und Interpretation der Simulationen

Experimente zeigen, daß der Verlauf der Karbonatisierungsfront prinzipiell durch ein $\sqrt{t}$-Gesetz beschrieben werden kann (vgl. auch Franke & Sisomphon, 2002). Dieser Verlauf wird in den mit verschiedenen Parametern erhaltenen Simulationskurven im Prinzip erreicht. Die Meßdaten aus Experimenten werden bei geeigneter Parameterwahl in der Simulation erhalten.

In den Abbildungen 3 bis 8 wird die Auswirkung der Exponenten und Faktoren in den Reaktionsraten auf den zeitlichen Verlauf der Position der Karbonatisierungsfront simuliert: Je ein Exponent oder Faktor in den Reaktionsraten wird variiert, während alle anderen Parameter fest bleiben.

- **Änderung in $f_{Reak\epsilon}$**
  In den Abbildungen 3 und 7 werden die Parameter r_2 sowie δ_2 in der Reaktionsrate in Ω_ϵ variiert. Verringern von r_2 verringert den Einfluß des vorhandenen $Ca(OH)_2$ und führt somit zu einer stärkeren Reaktion (h^{r_2} ist maximal bei $r_2 = 0$ da $h < 1$). Ebenfalls zu einer stärkeren Karbonatisierungsreaktion führt eine Erhöhung des Faktors δ_ϵ. Die Folge ist ein Steigen der Karbonatisierungsgeschwindigkeit.

- **Änderung in f_{Reak1}**
  In den Abbildungen 4, 5 und 6 werden die Parameter p, q und δ_1 in der Reaktionsrate auf Ω_1 variiert. Wird einer der beiden Exponenten p, q kleiner, so verringert sich der Einfluß von CO_2 bzw. $Ca(OH)_2$. Dies führt zu einer Verstärkung der Reaktion in Ω_1. Ebenfalls verstärkt wird die

Karbonatisierungsreaktion auf Ω_1 durch Vergrößern des Faktors δ_1. Die Folge ist ein Sinken der Karbonatisierungsgeschwindigkeit.

- **Einfluß von ϵ**
  In Abbildung 8 wird die Breite ϵ des Gebiets Ω_ϵ variiert. Ein breiteres Gebiet bedeutet schnelleres Fortschreiten der Karbonatisierungsfront. Dies folgt vor allem aus dem Modell der Karbonatisierungsgeschwindigkeit, da ϵ direkten Einfluß in der Formel für $\dot{s}(t)$ hat.
  In Böhm *et al.* (2003*a*) wurde die Karbonatisierungsreaktion auf der Grenzschicht modelliert. Dies kann erreicht werden, indem ϵ sehr klein gewählt und die Karbonatisierungsreaktion in Ω_1 auf Null gesetzt wird, die Reaktion auf Ω_ϵ jedoch hinreichend groß ist. In Abbildung 9 und 10 ist dieser Fall simuliert. Es zeigt sich, daß bei ausreichend starker Reaktion auf einem sehr kleinen Gebiet an der Grenzschicht ähnliche Karbonatisierungsverläufe simuliert werden können wie im Fall von Karbonatisierungsreaktion auf ganz $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$.

Abbildung 11 zeigt, welchen Einfluß die Randwerte für CO_2 haben: Je kleiner λ_{c_a} und λ_{c_w}, umso langsamer die Karbonatisierungsgeschwindigkeit. Dies kann so interpretiert werden: Umso weniger CO_2 in der Umgebungsluft der Betonprobe enthalten ist, umso langsamer bewegt sich auch die Karbonatisierungfront in den Beton hinein.

Abbildungen 12 bis 16 zeigen die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$ zu verschiedenen Zeitpunkten bei gleicher Parameterwahl. In den Abbildungen 12 und 13 ist zu erkennen, daß an der Grenzschicht kaum noch CO_2 vorhanden ist, da alles bereits in das Porenwasser diffundiert bzw. dort wegreagiert ist. Der Verlauf des $Ca(OH)_2$ sowie des H_2O ist in Abbildung 14 und 15 zu erkennen. Wie in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, kommt es bei der Berechnung des $CaCO_3$ zu numerisch bedingten Fehlern. Um diese möglichst zu vermeiden, wurde bei der Berechnung von b ein Diffusionsterm mit einem kleinen effektive Diffusionskoeffizient $D_w = 0.005$ eingeführt. Dies verhindert ein allzu starkes (numerisch bedingtes) Ansteigen der Lösung, reicht jedoch nicht aus, es völlig zu unterdrücken. Die numerischen Ergebnisse sind daher höchstens qualitativer Art. Abbildung 16 zeigt den so erhaltenen Verlauf des $CaCO_3$, wenn die Karbonatisierungsreaktion in Ω_ϵ stärker ist als in Ω_1. In Abbildung 17 ist der Verlauf gezeigt, wenn die Reaktion in Ω_1 stärker verläuft als in Ω_ϵ.

5.2 Ausblick

Bei der Simulation der Karbonatisierung wurde die Feuchte des Betons als konstant angenommen. In natürlicher Umgebung kann es jedoch zum langsamen Austrocknen oder Durchfeuchten (z.B. durch Regen) des Betons kommen. Auch die Zunahme an Wasser in den Poren durch die Reaktion kann die Karbonatisierung beeinflussen. Werden diese Einflüsse in den Reaktionsraten berücksichtigt, können Vorhersagen über die Karbonatisierung bei wechselnden Umgebungsverhältnissen gemacht werden.

In dem hier benutzten Modell wurden Dirichlet-Randbedingungen am äußeren Rand den Betons angenommen. Dies scheint für CO_2 realistischer als beispielsweise für $Ca(OH)_2$. Die Annahme von Neumann-Randbedingungen ist möglich, kann jedoch neue numerische Probleme aufwerfen. Eine weitere mögliche Variation besteht darin, die Formel für die Karbonatisierungsgeschwindigkeit $\dot{s}(t)$ nicht direkt von der Karbonatisierungsreaktion sondern von der Größe der CO_2-Konzentration im Wasser an der Grenzschicht (und damit indirekt von der Reaktionsrate) abhängig zu machen.

5.3 Zusammenfassung

Das in Böhm *et al.* (2003*b*) eingeführte System partieller und gewöhnlicher Differentialgleichungen modelliert die Karbonatisierung in Beton. Bei der numerischen Lösung kommt es jedoch bei Verwendung der ursprünglichen Reaktionsraten zu numerisch bedingten Problemen, so daß diese Reaktionsrate leicht verändert wird. Mit dem variierten Modell läßt sich das in Experimenten beobachtete Karbonatisierungverhalten simulieren. Der Einfluß der einzelnen Exponenten und Faktoren in den Reaktionsraten wird in den Simulationskurven sichtbar. Es zeigt sich, daß eine Verstärkung der Karbonatisierungsreaktion in Ω_1 eine langsamere Karbonatisierungsgeschwindigkeit nach sich zieht, wohingegen eine verstärkte Reaktion in Ω_ϵ auch zu einem schnelleren Vorrücken der Front führt. Die Wahl der Breite von Ω_ϵ spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für das Fortschreiten der Karbonatisierungsfront: Umso größer das Gebiet Ω_ϵ, umso schneller auch die Karbonatisierungsgeschwindigkeit.

A Anhang

A.1 Bezeichnungen

Skalare

Φ	Porosität des Betons
c_a	Konzentration von CO_2 in Luft
c_w	Konzentration von CO_2 in Wasser
h_w	Konzentration von $Ca(OH)_2$ in Wasser
b	Konzentration von $CaCO_3$ in der Matrix
w	Konzentration von H_2O
u	steht allgemein für c_a, c_w, h_w, b, w
D_u	Effektiver Diffusionskoeffizient für Stoff u
λ_u	Randwert-und gleichzeitig Anfangswert des Stoffes u
P_H	Massen-Transport-Koeffizient im Henry-Gesetz
Q_H	Austauschrate im Henry-Gesetz
R	Durchmesser des Testzylinders, in 1D-Modellierung Länge von Ω

Matrizen und Vektoren

M	Massematrix der FEM auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$
K	Steifigkeitsmatrix der FEM auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$
L	Steifigkeitsmatrix der FEM auf $\Omega_1 \cup \Omega_\epsilon$
V	Vektor benötigt für den Henry-Term
$M^{(2)}$	Massematrix der FEM auf Ω_2
$K^{(2)}$	Steifigkeitsmatrix der FEM auf Ω_2
$L^{(2)}$	Steifigkeitsmatrix der FEM auf Ω_2

Indizes

a	Stoff in Luftphase (der Poren)
w	Stoff in Wasserphase (der Poren)
$^{(2)}$	(hochgestellt) Stoff nur im Gebiet Ω_2

A.2 Feste Parameter in der Simulation

Die in den Simulationen festen Parameter sind hier angegeben. Weitere mögliche Parameter sind zu finden in Böhm *et al.* (2003*b*).

Anfangs- und Randwerte		
D_{c_a}	0.864	$\mathrm{cm}^2/\mathrm{day}$
D_{c_w}	3.5	$\mathrm{cm}^2/\mathrm{day}$
D_h	0.864	$\mathrm{cm}^2/\mathrm{day}$
D_w	0.6-90	$\mathrm{cm}^2/\mathrm{day}$
λ_{c_a}	0.5	g/cm^3
λ_{c_w}	0.4	g/cm^3
λ_h	0.077	g/cm^3
λ_b	0.001	g/cm^3
λ_w	0.1	g/cm^3

Koeffizienten in Reaktionsraten		
b_{max}	0.08324	g/cm^3
c_{max}	0.0059	g/cm^3
A	$86.4 \cdot 10^{10}$	$1/\mathrm{day}$
E_0	$2.08 \cdot 10^6$	$\mathrm{N}/\mathrm{m\,kg}$
R	462.0	Nm/kgK
T	293.15	K
P_H	8000	dimesionslos
Q_H	0.82	$1/\mathrm{day}$

Literatur

Atkins, P. W. 1990 *Physical Chemistry*. Oxford University Press.

Böhm, M., Devinny, J., Jahani, F. & Rosen, I. G. 1998 On a moving boundary system modeling corrosion in sewer pipes. *Appl. Math. Comput.* **62**, 247–269.

Böhm, M., Kropp, J. & Muntean, A. 2003*a* On a predicting model for concrete carbonation based on moving interfaces - interface concentrated reactions. Berichte aus der Technomathematik 03-03. Universität Bremen.

Böhm, M., Kropp, J. & Muntean, A. 2003*b* A two-reaction-zones moving-interface model for predicting $Ca(OH)_2$ carbonation in concrete. Berichte aus der Technomathematik 03-04. Universität Bremen.

Brieger, L. M. & Wittmann, F. H. 1986 Numerical simulation of concrete carbonation. Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Berichtestand zum 2. Uni. Koll. Technische Akademie Esslingen.

Franke, L. & Sisomphon, K. 2002 Accelerated carbonation test on CEM I 60. Test done at TU Hamburg-Harburg in AG Franke.

Kropp, J. 1995 Relations between transport characteristics and durability. In *Performance Criteria for concrete durability* (ed. J. Kropp & H. K. Hilsdorf), pp. 97–137. RILEM 12.

Marsal, D. 1975 *Die numerische Lösung partieller Differentialgleichungen in Wissenschaft und Technik*. B.I.-Wissenschaftsverlag.

Steffens, A. 2002 Modellierung von Karbonatisierung und Chloridbildung zur numerischen Analyse der Korrosionsgefährdung der Betonbewehrung. Dissertation, Technische Universität Braunschweig.

Berichte aus der Technomathematik ISSN 1435-7968

http://www.math.uni-bremen.de/zetem/berichte.html

— Vertrieb durch den Autor —

Reports **Stand: 30. September 2003**

98–01. Peter Benner, Heike Faßbender:
An Implicitly Restarted Symplectic Lanczos Method for the Symplectic Eigenvalue Problem, Juli 1998.

98–02. Heike Faßbender:
Sliding Window Schemes for Discrete Least-Squares Approximation by Trigonometric Polynomials, Juli 1998.

98–03. Peter Benner, Maribel Castillo, Enrique S. Quintana-Ortí:
Parallel Partial Stabilizing Algorithms for Large Linear Control Systems, Juli 1998.

98–04. Peter Benner:
Computational Methods for Linear–Quadratic Optimization, August 1998.

98–05. Peter Benner, Ralph Byers, Enrique S. Quintana-Ortí, Gregorio Quintana-Ortí:
Solving Algebraic Riccati Equations on Parallel Computers Using Newton's Method with Exact Line Search, August 1998.

98–06. Lars Grüne, Fabian Wirth:
On the rate of convergence of infinite horizon discounted optimal value functions, November 1998.

98–07. Peter Benner, Volker Mehrmann, Hongguo Xu:
A Note on the Numerical Solution of Complex Hamiltonian and Skew-Hamiltonian Eigenvalue Problems, November 1998.

98–08. Eberhard Bänsch, Burkhard Höhn:
Numerical simulation of a silicon floating zone with a free capillary surface, Dezember 1998.

99–01. Heike Faßbender:
The Parameterized SR Algorithm for Symplectic (Butterfly) Matrices, Februar 1999.

99–02. Heike Faßbender:
Error Analysis of the symplectic Lanczos Method for the symplectic Eigenvalue Problem, März 1999.

99–03. Eberhard Bänsch, Alfred Schmidt:
Simulation of dendritic crystal growth with thermal convection, März 1999.

99–04. Eberhard Bänsch:
Finite element discretization of the Navier-Stokes equations with a free capillary surface, März 1999.

99–05. Peter Benner:
Mathematik in der Berufspraxis, Juli 1999.

99–06. Andrew D.B. Paice, Fabian R. Wirth:
Robustness of nonlinear systems and their domains of attraction, August 1999.

99–07. Peter Benner, Enrique S. Quintana-Ortí, Gregorio Quintana-Ortí:
Balanced Truncation Model Reduction of Large-Scale Dense Systems on Parallel Computers, September 1999.

99–08. Ronald Stöver:
Collocation methods for solving linear differential-algebraic boundary value problems, September 1999.

99–09. Huseyin Akcay:
Modelling with Orthonormal Basis Functions, September 1999.

99–10. Heike Faßbender, D. Steven Mackey, Niloufer Mackey:
Hamilton and Jacobi come full circle: Jacobi algorithms for structured Hamiltonian eigenproblems, Oktober 1999.

99–11. Peter Benner, Vincente Hernández, Antonio Pastor:
On the Kleinman Iteration for Nonstabilizable System, Oktober 1999.

99–12. Peter Benner, Heike Faßbender:
A Hybrid Method for the Numerical Solution of Discrete-Time Algebraic Riccati Equations, November 1999.

99–13. Peter Benner, Enrique S. Quintana-Ortí, Gregorio Quintana-Ortí:
Numerical Solution of Schur Stable Linear Matrix Equations on Multicomputers, November 1999.

99–14. Eberhard Bänsch, Karol Mikula:
Adaptivity in 3D Image Processing, Dezember 1999.

00–01. Peter Benner, Volker Mehrmann, Hongguo Xu:
Perturbation Analysis for the Eigenvalue Problem of a Formal Product of Matrices, Januar 2000.

00–02. Ziping Huang:
Finite Element Method for Mixed Problems with Penalty, Januar 2000.

00–03. Gianfrancesco Martinico:
Recursive mesh refinement in 3D, Februar 2000.

00–04. Eberhard Bänsch, Christoph Egbers, Oliver Meincke, Nicoleta Scurtu:
Taylor-Couette System with Asymmetric Boundary Conditions, Februar 2000.

00–05. Peter Benner:
Symplectic Balancing of Hamiltonian Matrices, Februar 2000.

00–06. Fabio Camilli, Lars Grüne, Fabian Wirth:
A regularization of Zubov's equation for robust domains of attraction, März 2000.

00–07. Michael Wolff, Eberhard Bänsch, Michael Böhm, Dominic Davis:
Modellierung der Abkühlung von Stahlbrammen, März 2000.

00–08. Stephan Dahlke, Peter Maaß, Gerd Teschke:
Interpolating Scaling Functions with Duals, April 2000.

00–09. Jochen Behrens, Fabian Wirth:
A globalization procedure for locally stabilizing controllers, Mai 2000.

00–10. Peter Maaß, Gerd Teschke, Werner Willmann, Günter Wollmann:
Detection and Classification of Material Attributes – A Practical Application of Wavelet Analysis, Mai 2000.

00–11. Stefan Boschert, Alfred Schmidt, Kunibert G. Siebert, Eberhard Bänsch, Klaus-Werner Benz, Gerhard Dziuk, Thomas Kaiser:
Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method, Mai 2000.

00–12. Volker Lehmann, Gerd Teschke:
Wavelet Based Methods for Improved Wind Profiler Signal Processing, Mai 2000.

00–13. Stephan Dahlke, Peter Maass:
A Note on Interpolating Scaling Functions, August 2000.

00–14. Ronny Ramlau, Rolf Clackdoyle, Frédéric Noo, Girish Bal:
Accurate Attenuation Correction in SPECT Imaging using Optimization of Bilinear Functions and Assuming an Unknown Spatially-Varying Attenuation Distribution, September 2000.

00–15. Peter Kunkel, Ronald Stöver:
Symmetric collocation methods for linear differential-algebraic boundary value problems, September 2000.

00–16. Fabian Wirth:
The generalized spectral radius and extremal norms, Oktober 2000.

00–17. Frank Stenger, Ahmad Reza Naghsh-Nilchi, Jenny Niebsch, Ronny Ramlau:
A unified approach to the approximate solution of PDE, November 2000.

00–18. Peter Benner, Enrique S. Quintana-Ortí, Gregorio Quintana-Ortí:
Parallel algorithms for model reduction of discrete–time systems, Dezember 2000.

00–19. Ronny Ramlau:
A steepest descent algorithm for the global minimization of Tikhonov–Phillips functional, Dezember 2000.

01–01. Efficient methods in hyperthermia treatment planning:
Torsten Köhler, Peter Maass, Peter Wust, Martin Seebass, Januar 2001.

01–02. Parallel Algorithms for LQ Optimal Control of Discrete-Time Periodic Linear Systems:
Peter Benner, Ralph Byers, Rafael Mayo, Enrique S. Quintana-Ortí, Vicente Hernández, Februar 2001.

01–03. Peter Benner, Enrique S. Quintana-Ortí, Gregorio Quintana-Ortí:
Efficient Numerical Algorithms for Balanced Stochastic Truncation, März 2001.

01–04. Peter Benner, Maribel Castillo, Enrique S. Quintana-Ortí:
Partial Stabilization of Large-Scale Discrete-Time Linear Control Systems, März 2001.

01–05. Stephan Dahlke:
Besov Regularity for Edge Singularities in Polyhedral Domains, Mai 2001.

01–06. Fabian Wirth:
A linearization principle for robustness with respect to time-varying perturbations, Mai 2001.

01–07. Stephan Dahlke, Wolfgang Dahmen, Karsten Urban:
Adaptive Wavelet Methods for Saddle Point Problems - Optimal Convergence Rates, Juli 2001.

01–08. Ronny Ramlau:
Morozov's Discrepancy Principle for Tikhonov regularization of nonlinear operators, Juli 2001.

01–09. Michael Wolff:
Einführung des Drucks für die instationären Stokes–Gleichungen mittels der Methode von Kaplan, Juli 2001.

01–10. Stephan Dahlke, Peter Maaß, Gerd Teschke:
Reconstruction of Reflectivity Desities by Wavelet Transforms, August 2001.

01–11. Stephan Dahlke:
Besov Regularity for the Neumann Problem, August 2001.

01–12. Bernard Haasdonk, Mario Ohlberger, Martin Rumpf, Alfred Schmidt, Kunibert G. Siebert:
h–p–Multiresolution Visualization of Adaptive Finite Element Simulations, Oktober 2001.

01–13. Stephan Dahlke, Gabriele Steidl, Gerd Teschke:
Coorbit Spaces and Banach Frames on Homogeneous Spaces with Applications to Analyzing Functions on Spheres, August 2001.

02–01. Michael Wolff, Michael Böhm:
Zur Modellierung der Thermoelasto-Plastizität mit Phasenumwandlungen bei Stählen sowie der Umwandlungsplastizität, Februar 2002.

02–02. Stephan Dahlke, Peter Maaß:
An Outline of Adaptive Wavelet Galerkin Methods for Tikhonov Regularization of Inverse Parabolic Problems, April 2002.

02–03. Alfred Schmidt:
A Multi-Mesh Finite Element Method for Phase Field Simulations, April 2002.

02–04. Sergey N. Dachkovski, Michael Böhm:
A Note on Finite Thermoplasticity with Phase Changes, Juli 2002.

02–05. Michael Wolff, Michael Böhm:
Phasenumwandlungen und Umwandlungsplastizität bei Stählen im Konzept der Thermoelasto-Plastizität, Juli 2002.

02–06. Gerd Teschke:
Construction of Generalized Uncertainty Principles and Wavelets in Anisotropic Sobolev Spaces, August 2002.

02–07. Ronny Ramlau:
TIGRA – an iterative algorithm for regularizing nonlinear ill–posed problems, August 2002.

02–08. Michael Lukaschewitsch, Peter Maaß, Michael Pidcock:
Tikhonov regularization for Electrical Impedance Tomography on unbounded domains, Oktober 2002.

02–09. Volker Dicken, Peter Maaß, Ingo Menz, Jenny Niebsch, Ronny Ramlau:
Inverse Unwuchtidentifikation an Flugtriebwerken mit Quetschöldämpfern, Oktober 2002.

02–10. Torsten Köhler, Peter Maaß, Jan Kalden:
Time-series forecasting for total volume data and charge back data, November 2002.

02–11. Angelika Bunse-Gerstner:
A Short Introduction to Iterative Methods for Large Linear Systems, November 2002.

02–12. Peter Kunkel, Volker Mehrmann, Ronald Stöver:
Symmetric Collocation for Unstructured Nonlinear Differential-Algebraic Equations of Arbitrary Index, November 2002.

02–13. Michael Wolff:
Ringvorlesung: Distortion Engineering 2
Kontinuumsmechanische Modellierung des Materialverhaltens von Stahl unter Berücksichtigung von Phasenumwandlungen, Dezember 2002.

02–14. Michael Böhm, Martin Hunkel, Alfred Schmidt, Michael Wolff:
Evaluation of various phase-transition models for 100Cr6 for application in commercial FEM programs, Dezember 2002.

03–01. Michael Wolff, Michael Böhm, Serguei Dachkovski:
Volumenanteile versus Massenanteile - der Dilatometerversuch aus der Sicht der Kontinuumsmechanik, Januar 2003.

03–02. Daniel Kessler, Ricardo H. Nochetto, Alfred Schmidt:
A posteriori error control for the Allen-Cahn Problem: circumventing Gronwall's inequality, März 2003.

03–03. Michael Böhm, Jörg Kropp, Adrian Muntean:
On a Prediction Model for Concrete Carbonation based on Moving Interfaces - Interface concentrated Reactions, April 2003.

03–04. Michael Böhm, Jörg Kropp, Adrian Muntean:
A Two-Reaction-Zones Moving-Interface Model for Predicting $Ca(OH)_2$ Carbonation in Concrete, April 2003.

03–05. Vladimir L. Kharitonov, Diederich Hinrichsen:
Exponential estimates for time delay systems, May 2003.

03–06. Michael Wolff, Michael Böhm, Serguei Dachkovski, Günther Löwisch:
Zur makroskopischen Modellierung von spannungsabhängigem Umwandlungsverhalten und Umwandlungsplastizität bei Stählen und ihrer experimentellen Untersuchung in einfachen Versuchen, Juli 2003.

03–07. Serguei Dachkovski, Michael Böhm, Alfred Schmidt, Michael Wolff:
Comparison of several kinetic equations for pearlite transformation in 100Cr6 steel,
Juli 2003.

03–08. Volker Dicken, Peter Maass, Ingo Menz, Jenny Niebsch, Ronny Ramlau:
Nonlinear Inverse Unbalance Reconstruction in Rotor dynamics,
Juli 2003.

03–09. Michael Böhm, Serguei Dachkovski, Martin Hunkel, Thomas Lübben, Michael Wolff:
Übersicht über einige makroskopische Modelle für Phasenumwandlungen im Stahl,
Juli 2003.

03–10. Michael Wolff, Friedhelm Frerichs, Bettina Suhr:
Vorstudie für einen Bauteilversuch zur Umwandlungsplastizität bei der perlitischen Umwandlung des Stahls 100 Cr6,
August 2003.

03–11. Michael Wolff, Bettina Suhr:
Zum Vergleich von Massen- und Volumenanteilen bei der perlitischen Umwandlung der Stähle 100Cr6 und C80,
September 2003.

03–12. Rike Grotmaack, Adrian Muntean:
Stabilitätsanalyse eines Moving-Boundary-Modells der beschleunigten Karbonatisierung von Portlandzementen,
September 2003.

03–13. Alfred Schmidt, Michael Wolff, Michael Böhm:
Numerische Untersuchungen für ein Modell des Materialverhaltens mit Umwandlungsplastizität und Phasenumwandlungen beim Stahl 100Cr6 (Teil 1),
September 2003.