

# 一种化学 - 力学耦合连续介质理论与数值格式<sup>1)</sup>

杨庆生<sup>2)</sup> 马连华 刘宝胜

(北京工业大学工程数值模拟中心, 北京 100124)

**摘要** 对化学驱动连续介质化学 - 力学耦合系统进行研究, 从热力学定律和化学势角度出发, 推导了等温过程的化学 - 力学耦合本构关系和控制方程, 利用变分方法建立了化学 - 力学耦合系统的能量泛函, 得到化学 - 力学耦合控制方程的等效积分形式和相应的有限元列式. 结合算例, 对连续介质的化学 - 力学耦合行为进行了数值计算, 数值结果反映了化学与力学系统的相互耦合作用, 即浓度变化能引起介质的变形, 同样力学作用也能引起浓度重分布. 从全新的角度建立了描述连续介质的化学 - 力学耦合行为的基本理论和数值方法, 能够较好地反映一类连续介质的化学 - 力学耦合行为.

**关键词** 连续介质, 化学 - 力学耦合, 本构方程, 变分原理, 有限元

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 0459-1879(2010)03-0422-10

## 引 言

在工业和医用生物工程等领域中广泛应用的电活性聚合物、响应性水凝胶等新型多孔介质往往可感知外界环境各种化学物质的细微变化与刺激而发生膨胀或收缩并对外做功<sup>[1]</sup>. 这类材料在其承载与变形过程中, 能够实现化学能与机械能之间的互相转换, 存在明显的化学 - 力学耦合作用. 对新型材料的多场耦合问题的研究已成为现代科技领域一个热点课题. 一种物质在另一种物质中的扩散问题是一个典型的多场耦合问题. 一般情况下, 流体在介质中的扩散有两种机理, 一种是由内部的压力梯度引起的流体的渗透和扩散, 这是由 Darcy 定律控制的物理过程, 需要在介质内部存在相应的流动通道, 多孔介质中的流固耦合问题就属于这一类. 另一种是由电化学引起的物质扩散问题, 是由 Fick 定律控制的化学过程, 并伴有热力学过程, 典型的例子有聚合物、生物胶体等介质中的离子扩散问题.

力学 - 化学耦合问题的研究工作已经很多. Lai 等<sup>[2]</sup> 最早提出了生物材料的三相模型, 以考虑离子扩散引起的化学效应. Gu 等<sup>[3]</sup> 在 Lai 三相模型的基础上, 提出了电 - 化 - 力耦合的本构关系. Gajo 等<sup>[4]</sup> 研究了均匀多孔介质的电 - 化 - 力耦合模型, 提出了化学固结概念, 着重讨论了弹性与弹塑

性本构关系. Loret 等<sup>[5]</sup> 以生物多孔介质关节软骨为载体, 考虑不同相间的动量与能量交换, 建立了固、液、离子三相模型, 讨论电 - 化 - 力耦合关系. Huyghe 等<sup>[6]</sup> 建立了膨胀不可压的热 - 电 - 化 - 力学四场耦合的四相理论, 包括固相、液相、阳离子相和阴离子相, 各相均满足动量方程、动量矩方程、能量方程和热力学熵不等式. Huyghe 等<sup>[7]</sup>, Frijns 等<sup>[8]</sup>, Meerveld 等<sup>[9]</sup> 根据混合理论建立了多相多场情况下变形、扩散、质量传递等方程. Wallmersperger 等<sup>[10]</sup> 研究了适合电 - 化 - 力三场自身的控制方程, 用对流扩散方程描述化学场, Poisson 方程描述静电场, 力场由动力学方程描述, 通过 Donnan 渗透压将浓度引入到力学方程中, 实现化学场对力场与电场的单向耦合. De 等<sup>[11-12]</sup> 建立了稳态与瞬态化学 - 力学耦合控制方程, 应用 Nernst-Planck 通量方程描述离子的传输机理, 力场用力学平衡微分方程描述, 采用有限元法对电 - 化 - 力耦合方程求解, 数值计算结果与实验数据吻合较好. Li 等<sup>[13-14]</sup> 采用 De 的电 - 化 - 力模型, 将力学控制方程用大变形公式描述, 应用无量纲 Hermite Cloud 方法详细推导了求解耦合方程的过程, 研究了位移的分布情况. 林奎等<sup>[15]</sup> 研究了化学场中的质量扩散与力学耦合问题, 构造了化力耦合的本构关系和控制方程, 并进行了数值计算.

2008-10-14 收到第 1 稿, 2009-09-27 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金(10872011)和北京市自然科学基金(3092006)资助项目.

2) E-mail: qsyang@bjut.edu.cn

目前的研究工作大多从离子扩散通量中引入化学 - 力学耦合因素以研究多场耦合问题, 而本文从化学势定义出发, 采用连续介质力学的唯象方法, 结合热力学第一、二定律推导等温过程的化学 - 力学耦合本构方程和化学 - 力学耦合控制方程. 通过对化学 - 力学耦合系统的动能密度、自由能密度和扩散能密度建立泛函, 并进行变分运算, 得到化学 - 力学耦合控制方程的等效积分形式和有限元列式, 对介质材料在外力与浓度载荷作用下的化学 - 力学耦合特性进行了数值计算与分析.

## 1 化学 - 力学耦合基本理论

介质的化力耦合研究多限于离子扩散与力场的耦合问题, 当介质浸入离子溶液中或受外力压迫时, 内部离子浓度发生变化, 使多孔介质吸水或失水, 从而发生膨胀或收缩现象. 在这个过程中, 存在化学 - 力学耦合作用. 本节从热力学定律出发, 建立连续介质的化学 - 力学耦合理论, 包括耦合本构关系和耦合控制方程.

### 1.1 本构方程

根据力学场线弹性变形理论, 弹性能可表示如下

$$dW' = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (1)$$

当复合相体系中含有不止一种物质时, 它的任何性质都是体系中各物质的量以及蒸汽压  $p$ , 体积  $V$ , 温度  $T$ , 熵  $S$  等热力学变量的函数. 内能表示的化学势定义为

$$\mu_i = U_{i,N} = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (2)$$

对于等容过程, 内能  $U = f(S, V, n_1, n_2, L)$  的全微分形式可表示为

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (3)$$

式中,  $n_i$  是第  $i$  种物质的量,  $N$  为离子的种类数.

由上式可知化学势对内能的贡献为

$$dW'' = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (4)$$

外力对系统做的功  $dW$  包括弹性能  $dW'$  与化学能  $dW''$ . 对于可逆过程, 供给系统的热量  $dQ = TdS$ , 由热力学第二定律  $TdS \geq dQ$ . 将  $dW$  与  $dQ$  分别代入热力学第一定律表达式  $dU = dQ + dW$ . 当不考

虑正负离子引起静电场的影响时, 离子域中多孔介质在外力作用下的内能密度 (单位体积内能) 具有下列形式

$$dU = TdS + \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{n=1}^N \mu^n dc^n \quad (5)$$

式中,  $\mu^n$  表示第  $n$  种离子化学势;  $c^n$  表示第  $n$  种离子浓度与标准态离子浓度的差, 即离子当前浓度与初始无应力状态浓度的差. 定义亥姆霍兹自由能为

$$A = U - TS \quad (6)$$

对于可逆过程, 由式 (6) 可得亥姆霍兹自由能的改变量

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT + \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{n=1}^N \mu^n dc^n \quad (7)$$

取无限小增量  $dT$ 、应变  $\varepsilon_{ij}$  和浓度差  $c^n$  作为独立变量, 假设从平衡状态开始, 只有小的温度变化  $\theta = dT$ , 小的应变  $\varepsilon_{ij}$ , 小的浓度差  $c^n$ , 用泰勒级数把亥姆霍兹自由能  $A$  展开至二次项

$$A \approx A_0(T^0, \varepsilon_{ij}^0, c_0^1, \dots, c_0^N) + \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) \theta + \left( \frac{\partial A}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \varepsilon_{ij} + \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial c^n} \right) c^n + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right) \theta^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial c^m \partial c^n} \right) c^m c^n + \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \right) \theta \varepsilon_{ij} + \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial c^n} \right) \theta c^n + \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^n} \right) \varepsilon_{ij} c^n \quad (8)$$

设在起始点的平衡状态, 应力与浓度均为零, 则定义平衡条件方程有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} &= -S \Big|_{\theta=0, \varepsilon_{ij}=0, c^n=0} = 0 \\ \frac{\partial A}{\partial \varepsilon_{ij}} &= \sigma_{ij} \Big|_{\theta=0, \varepsilon_{ij}=0, c^n=0} = 0 \\ \frac{\partial A}{\partial c^n} &= \mu^n \Big|_{\theta=0, \varepsilon_{ij}=0, c^n=0} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

如果  $\theta$ ,  $\varepsilon_{ij}$ ,  $c^n$  的改变是由于熵的增加  $dS$ 、施加的应力  $\sigma_{ij}$  和化学势  $\mu^n$  所引起的, 结合式 (8) 和式 (9),

略去二阶项, 有

$$\left. \begin{aligned} -S &= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right) \theta + \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \right) \varepsilon_{ij} + \\ &\quad \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial c^n} \right) c^n \\ \sigma_{ij} &= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \right) \theta + \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) \varepsilon_{kl} + \\ &\quad \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^n} \right) c^n \\ \mu^m &= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial c^m} \right) \theta + \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^m} \right) \varepsilon_{ij} + \\ &\quad \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial^2 A}{\partial c^m \partial c^n} \right) c^n \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

对于等温过程, 即温度增量  $\theta = 0$ , 代入上式可得化学 - 力学耦合本构关系

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijkl} \varepsilon_{kl} + \sum_{m=1}^N H_{ij}^m c^m \\ \mu^n &= H_{kl}^n \varepsilon_{kl} + \sum_{m=1}^N s_n^m c^m \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中,  $C_{ijkl}$  为弹性系数阵,  $H_{ij}^m$  为化学 - 力学耦合系数,  $s_n^m$  为化学势系数.

## 1.2 控制方程

假设介质处于某一种离子浓度占主导地位的溶液中, 其他离子浓度可以忽略时, 式 (11) 可简化为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} + H_{ij} c \quad (12a)$$

$$\mu = H_{kl} \varepsilon_{kl} + s c \quad (12b)$$

在经典物理化学中, 化学势定义为  $\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c_0 + c}{c_0}$ ,  $c_0$  为标准态离子浓度, 将化学势对浓度增量求偏导  $\frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{RT}{c_0 + c}$ , 当浓度变化不大时, 可认为  $c_0 + c \approx c_0$ , 则 Fick 第二定律  $\frac{\partial c}{\partial t} + J_{i,i} = 0$  可以写成如下形式

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial \mu}{\partial c} J_{i,i} = 0 \quad (13)$$

引入力学场平衡条件, 并将  $\frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{RT}{c_0}$  代入式 (13), 分别得到力学场与化学场散度方程为

$$\sigma_{ij,j} + f_i - \rho \ddot{u}_i = 0, \quad \frac{RT}{c_0} J_{i,i} = -\dot{\mu} \quad (14)$$

式中,  $\sigma_{ij}$ ,  $u_j$ ,  $\rho$  分别为应力、位移及密度,  $f_i$  为介质受到的体力;  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $J_i$  为化学浓度通量. 相应的力学场与化学场梯度方程为

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{j,i} + u_{i,j}), \quad J_i = -D_{ij} c_{,j} \quad (15)$$

式中,  $D_{ij}$  为离子扩散系数. 式 (15) 中的第 1 式为小变形的几何方程, 第 2 式为化学浓度通量的定义式. 结合式 (15), 分别对本构方程 (12) 取散度和时间导数, 并代入式 (14), 得到关于独立变量的  $u_i$  与  $c$  的基本方程

$$\left. \begin{aligned} C_{ijkl} u_{k,lj} + H_{ij} c_{,j} &= -f_i + \rho \ddot{u}_i \\ H_{ij} \dot{u}_{i,j} + s \dot{c} &= \frac{RT}{c_0} D_{ij} c_{,ij} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

如果将式 (12a) 改写成  $\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} + H_{ij} c$ , 并与 Terzaghi 有效应力  $\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} + p \delta_{ij}$  进行比照, 可以发现  $p = -H_{ij} c$  为浓度引起的压力. 实际上, 介质内部压力由介质与溶液混合压力  $p_{\text{mix}}$ , 弹性变形压力  $p_{\text{el}}$  和介质内外离子浓度差造成的渗透压力  $p_{\text{ion}}$  三部分组成<sup>[16]</sup>. 本文中只考虑由化学浓度差引起的压力  $p = p_{\text{ion}} = RTc$ , 可知  $H_{ij} c = -RTc \delta_{ij}$ , 即有  $H_{ij} = -RT \delta_{ij}$ . 这实际上给出了化学 - 力学耦合系数的导出方法.

由式 (12b) 可知化学势是应变与浓度的函数, 将化学势对浓度求偏导, 在理想溶液的情况下, 有  $s = \frac{RT}{c_0}$ . 这是确定化学势系数的方法.

将耦合系数  $H$  与化学势系数  $s$  代入式 (12) 与式 (16), 且只考虑  $H$  的对角系数, 整理可得等温过程化学 - 力学耦合本构方程为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - RTc \delta_{ij} \quad (17a)$$

$$\mu = -RT \varepsilon_v + \frac{RT}{c_0} c \quad (17b)$$

控制方程为

$$C_{ijkl} u_{k,lj} - RTc_{,i} + f_i - \rho \ddot{u}_i = 0 \quad (18a)$$

$$-c_0 \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} - D_{ij} c_{,ij} = 0 \quad (18b)$$

式中,  $\varepsilon_v$  为介质的体积应变. 可见力学平衡方程 (18a), 化学场连续性方程 (18b) 与已有模型<sup>[11-12]</sup> 的形式一致, 但推导方式完全不同. 本文的推导具有明确的物理意义和背景, 而且材料参数也可唯一确定.

## 2 有限元列式

上一节从热力学角度推导了介质的化学 - 力学

耦合的本构关系与控制方程. 本节将利用变分方法, 通过对化学 - 力学耦合介质的动能密度、自由能密度、扩散能密度建立系统的泛函, 得到化学 - 力学耦合控制方程的等效积分弱形式, 并通过离散得到相应的有限元列式.

### 2.1 等效积分弱形式

利用变分原理<sup>[17-18]</sup>, 对介质化学 - 力学耦合系统建立如下泛函

$$\pi = \int_V \left( \dot{K} + \dot{\phi} + F - f_i \dot{u}_i \right) dV - \int_S \left( \bar{t}_i \dot{u}_i - \frac{RT}{c_0} \bar{q} c \right) dS \quad (19)$$

式中,  $\bar{q}$ ,  $\bar{t}_i$  分别为边界上浓度通量和表面张力. 边界条件为  $\sigma_{ij} n_j = \bar{t}_i$ ,  $J_i n_i = \bar{q}$ . 设  $K$  为动能密度,  $F$  为扩散能密度,  $\phi$  为 Biot 广义自由能密度, 且满足下面条件

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad \mu = \frac{\partial \phi}{\partial c} \quad (20)$$

对泛函式 (19) 取变分, 并进行分部积分, 有

$$\begin{aligned} \delta \pi = & \int_V \left( \delta \dot{K} + \delta \dot{\phi} + \delta F - f_i \delta \dot{u}_i \right) dV - \\ & \int_S \left( \bar{t}_i \delta \dot{u}_i - \frac{RT}{c_0} \bar{q} \delta c \right) dS = \\ & \int_V \left( \rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i + \sigma_{ij} \delta \dot{\varepsilon}_{ij} + \dot{\mu} \delta c + \right. \\ & \left. \frac{RT}{c_0} D_{ij} c_{,i} \delta c_{,j} - f_i \delta \dot{u}_i \right) dV - \\ & \int_S \left( \bar{t}_i \delta \dot{u}_i - \frac{RT}{c_0} \bar{q} \delta c \right) dS \quad (21) \end{aligned}$$

将式 (21) 中  $\delta \pi$  分成两部分, 即  $\delta \pi = \delta \pi_1 + \delta \pi_2$ ,  $\delta \pi_1, \delta \pi_2$  分别表示为

$$\delta \pi_1 = \int_V \left( \delta \dot{\varepsilon}_{ij} \sigma_{ij} - \delta \dot{u}_i f_i + \delta \dot{u}_i \rho \ddot{u}_i \right) dV - \int_S \delta \dot{u}_i \bar{t}_i dS \quad (22)$$

$$\delta \pi_2 = \int_V \left( \delta c \dot{\mu} + \frac{RT}{c_0} \delta c_{,i} D_{ij} c_{,j} \right) dV + \int_S \left( \frac{RT}{c_0} \delta c \bar{q} \right) dS \quad (23)$$

对  $\delta \pi_1$  从时间  $0-t$  上积分, 不考虑惯性力, 将本构关系式 (17a) 代入式 (22), 式 (17b) 代入式 (23), 得到等效积分弱形式

$$\begin{aligned} & \int_V \left( \delta \varepsilon_{ij} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - RT c \delta \varepsilon_v - \delta u_i f_i \right) dV - \\ & \int_{\Gamma_\sigma} \delta u_i \bar{t}_i dS = 0 \quad (24a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int_V \left( -c_0 \delta c \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} + \delta c \frac{\partial c}{\partial t} - \delta c_{,i} D_{ij} c_{,j} \right) dV + \\ & \int_{\Gamma_q} \delta c \bar{q} dS = 0 \quad (24b) \end{aligned}$$

### 2.2 有限元离散

将体域  $V$  划分为有限个单元域  $V^e$ , 在每个  $V^e$  中位移场与浓度场均用节点值定义. 设  $N_u, N_c$  为单元位移形函数和浓度形函数, 则位移插值函数为  $\mathbf{d}_e^u = N_u \mathbf{u}^e$ 、浓度插值函数为  $d_e^c = N_c \mathbf{c}^e$ , 单元内的应变为  $\boldsymbol{\varepsilon}^e = \mathbf{B}_u \mathbf{u}^e$ 、体积应变为  $\varepsilon_v^e = \mathbf{B}_v \mathbf{u}^e$ .  $\mathbf{c}^e = (c_1 \cdots c_m)^T$  为节点浓度向量,  $\mathbf{u}^e = (u_1 \ v_1 \ \cdots \ u_n \ v_n)^T$  为节点位移向量. 将离散形式代入式 (24a) 和 (24b), 有

$$\begin{aligned} & \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \left( \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{B}_u^T \mathbf{C}^e \mathbf{B}_u \mathbf{u}^e - \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{B}_v^T RT N_c \mathbf{c}^e - \right. \\ & \left. \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{N}_u \mathbf{f} \right) dV - \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma_\sigma^e} \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{N}_u \mathbf{T} dS = 0 \quad (25a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \left( -c_0 \delta \mathbf{c}^{eT} \mathbf{N}_c^T \mathbf{B}_v \frac{\partial \mathbf{u}^e}{\partial t} + \delta \mathbf{c}^{eT} \mathbf{N}_c^T N_c \frac{\partial \mathbf{c}^e}{\partial t} - \right. \\ & \left. \delta \mathbf{c}^{eT} \mathbf{B}_c^T \mathbf{K}_D \mathbf{B}_c \mathbf{c}^e \right) dV + \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma_q^e} \delta \mathbf{c}^{eT} N_c \bar{q} dS = 0 \quad (25b) \end{aligned}$$

设整体域内位移向量与浓度向量为  $\mathbf{u}, \mathbf{c}$ , 由于  $\mathbf{u}^e, \mathbf{c}^e$  的任意性, 上式写成矩阵形式

$$\left. \begin{aligned} & \mathbf{K}_s \mathbf{u} - RT \mathbf{M} \mathbf{c} = \mathbf{F}_s \\ & -c_0 \mathbf{M}^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{X} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + \mathbf{K}_c \mathbf{c} = \mathbf{F}_c \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

式中

$$\mathbf{K}_s = \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \mathbf{B}_u^T \mathbf{C} \mathbf{B}_u dV$$

$$\mathbf{M} = \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \mathbf{B}_v^T N_c dV$$

$$\mathbf{F}_s = \sum_{e=1}^E \int_{V^e} N_u^T \mathbf{f} dV + \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma_\sigma^e} N_u^T \mathbf{T} dS$$

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \mathbf{N}_c^T \mathbf{N}_c dV \\ \mathbf{K}_c &= - \sum_{e=1}^E \int_{V^e} \mathbf{B}_c^T \mathbf{D} \mathbf{B}_c dV \\ \mathbf{F}_c &= - \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma_q} \mathbf{N}_c^T \bar{q} dS \end{aligned}$$

在时间域上采用线性差分进行离散, 设  $t_1, t_2, \dots, t_n, t_{n+1}$  时刻的节点变量为  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}$  及  $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n, \mathbf{c}_{n+1}$ . 在区间  $[t_n, t_{n+1}]$  上取插值公式  $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \frac{\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n}{\Delta t}$ ,  $\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \frac{\mathbf{c}_{n+1} - \mathbf{c}_n}{\Delta t}$ ,  $\mathbf{u} = \theta \mathbf{u}_{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{u}_n$ ,  $\mathbf{c} = \theta \mathbf{c}_{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{c}_n$ ,  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ . 代入式 (26), 联立可得化学 - 力学耦合有限元式方程

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \theta \mathbf{K}_s & -\theta R T \mathbf{M} \\ -c_0 \mathbf{M}^T & \mathbf{X} + \theta \mathbf{K}_c \Delta t_n \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{u}_{n+1} \\ \mathbf{c}_{n+1} \end{Bmatrix} = \\ \begin{bmatrix} (\theta - 1) \mathbf{K}_s & -(\theta - 1) R T \mathbf{M} \\ -c_0 \mathbf{M}^T & -\mathbf{X} + (\theta - 1) \mathbf{K}_c \Delta t_n \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{u}_n \\ \mathbf{c}_n \end{Bmatrix} + \\ \begin{Bmatrix} \mathbf{F}_s \\ \Delta t_n \mathbf{F}_c \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (27)$$

式中,  $\mathbf{K}_s$  为固体单元刚度,  $\mathbf{K}_c$  为浓度单元刚度,

$\mathbf{M}$  为耦合刚度阵,  $\mathbf{X}$  为化学质量阵. 由  $\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_c, \mathbf{M}$  与  $\mathbf{X}$  共同构成位移与浓度耦合的整体刚度阵, 通过编制化学 - 力学耦合有限元程序, 就可对多孔介质在外力与浓度载荷作用下的化学 - 力学耦合特性进行数值计算.

### 3 数值算例及其结果分析

本文对一种多孔介质在外力与浓度载荷作用下的化学 - 力学耦合性能进行数值计算, 并分析介质在 3 种变形模式 (自由膨胀, 外力加载与浓度加载) 下的化学 - 力学耦合行为. 在算例中, 假设离子在整个介质区域内可自由渗透, 不考虑介质的化学固结作用, 仅考察离子浓度变化引起的介质变形以及外力作用引起的离子浓度重分布.

材料参数<sup>[19]</sup>如表 1 所示; 材料具有平板形式, 有限元模型及尺寸如图 1 所示, 考虑取样点  $S$  处的化学 - 力学耦合特性.

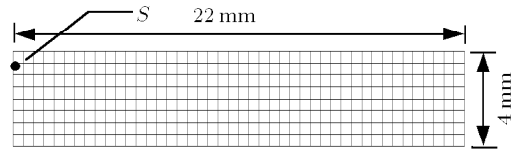


图 1 网格划分与模型尺寸

Fig.1 Mesh and model size

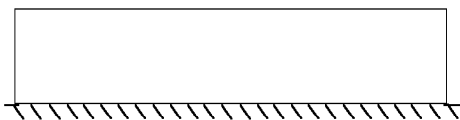
表 1 材料属性表

Table 1 Material properties

Modulus of elasticity $E$ / MPa	Poisson's ratio $\nu$	Rate of diffusion $D$ / ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Initial concentration $c_0$ /( $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )	Universal gas constant $R$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	Absolute temperature $T$ /K
1.08	0.1	$4.9 \times 10^{-10}$	0.159	8.314	298

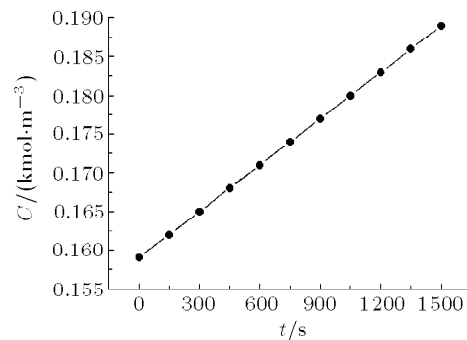
#### 3.1 自由膨胀情况

取初始状态下介质域内阳离子初始浓度为  $0.159 \text{ kmol/m}^3$ , 在每个时间步内施加相同的浓度增量  $0.003 \text{ kmol/m}^3$ , 这将导致离子浓度及位移的重新分布. 模型的下底面  $x$  和  $y$  方向的位移均约束, 其他位移全部自由. 边界条件及浓度加载条件如图 2 所示.



(a) 边界条件

(a) Boundary condition



(b) 时间历程浓度载荷

(b) Concentration loading versus time

图 2 边界及浓度加载条件

Fig.2 Boundary condition and concentration loading condition

由于介质置于浓度不变的溶液中，内部溶液与外部溶液之间由于溶剂活度差而形成渗透压，促使大量水分子等小分子进入介质导致膨胀。图 3 显示了介质的时间历程自由膨胀变形情况，是化学 - 力学相互耦合作用的结果。

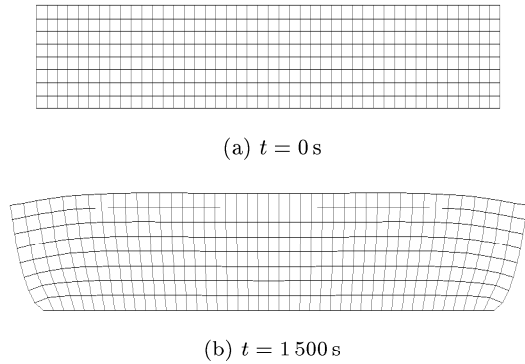


图 3 浓度加载后膨胀变形图

Fig.3 Swelling deformation under concentration load

取  $S$  点所在  $x$  方向上各节点为对象，这些节点在时间  $t = 1500s$  时刻的  $x$  向位移与  $y$  向位移沿  $x$  坐标的变化情况如图 4 和图 5 所示。

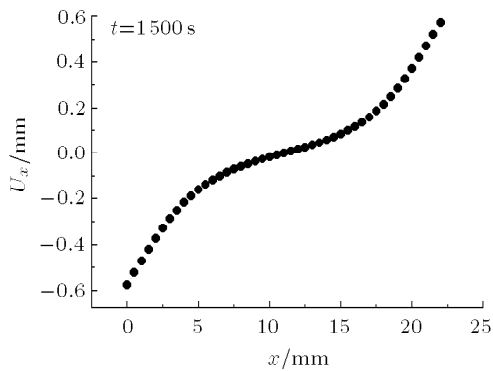


图 4  $x$  向位移沿  $x$  方向变化图

Fig.4 Variation of  $x$ -displacement along the  $x$  direction

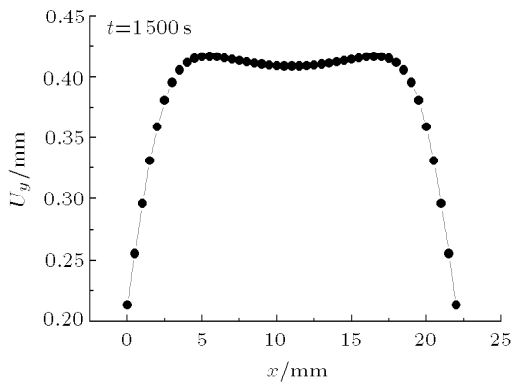


图 5  $y$  向位移沿  $x$  方向变化图

Fig.5 Variation of  $y$ -displacement along the  $x$  direction

由图 4 可以看出， $x$  向位移  $U_x$  左右两边变化很大，且变化方向相反，而中间部分变形很小，基本为 0。由图 5 可知，平板介质在中间段的  $y$  向位移  $U_y$  变化很小，两边  $y$  向位移变化则大得多。

现变换一种边界条件，考察介质自由膨胀现象。固定介质左右边界，如图 6 所示。经过数值计算，介质的膨胀变形图与  $y$  向位移等值线图分别如图 7 和图 8 所示。可知在这一对称边界条件下，介质自由膨胀变形也是上下对称的。

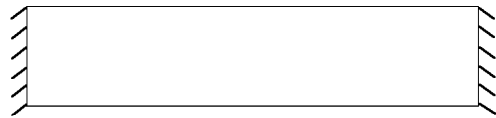


图 6 左右边界固定

Fig.6 Boundary condition

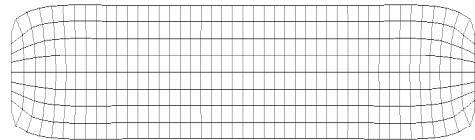


图 7 浓度加载膨胀图 ( $t = 1500s$ )

Fig.7 Swelling deformation under concentration load

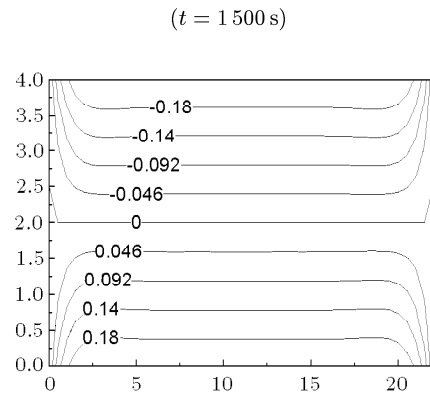


图 8  $y$  向位移等值线图

Fig.8 Contour for  $y$ -displacement

### 3.2 外力加载情况

在本节中研究化学 - 力学耦合系统在集中力与分布力作用下介质的变形与浓度分布情况。材料属性采用文献 [8] 的实验数据，施加的载荷如表 2 所示。集中力与分布力的加载与位移边界条件分别如图 9 和图 10 所示，节点浓度为自由。

表 2 载荷数据

Table 2 Load data

Uniform load line density $q / (\text{N} \cdot \text{mm}^{-1})$	Concentrated force $F / \text{N}$
3.37	74.10

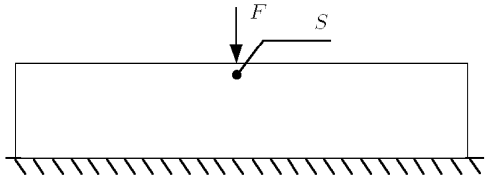


图 9 集中力载荷及边界条件

Fig.9 Concentrated force and boundary condition

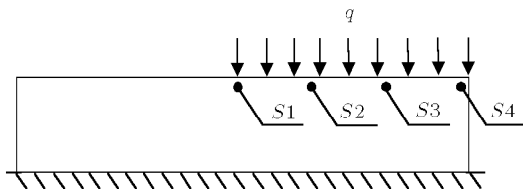


图 10 均布力载荷及边界条件

Fig.10 Distributed force and boundary condition

为了比较单独固体变形与化学 - 力学耦合系统变形的不同, 图 11 和图 12 显示了线弹性情况下, 介质骨架在集中压力与分布压力作用下的纯固体变形情况, 可看出变形很均匀; 若将介质视为化学 - 力学耦合系统, 则介质受力后变形与单独固体变形有明显区别. 图 13 和图 14 为集中压力与分布压力作用下介质变形情况.

由图 13 和图 14 可知, 化学驱动的多孔介质存在明显的化学 - 力学耦合作用, 介质在外力作用后离子浓度重分布, 形成渗透压, 产生外力变形与化学膨胀的双重效果.

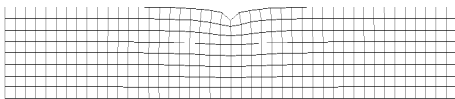


图 11 集中力作用下纯固体变形

Fig.11 Deformation of solid model under concentrated force

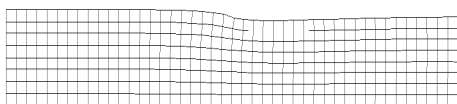


图 12 均布力作用下纯固体变形

Fig.12 Deformation of solid model under distributed force

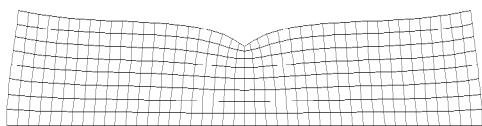


图 13 集中压力作用下化学 - 力学耦合变形 (t = 2000 s)

Fig.13 Deformation of coupling model under concentrated force (t = 2000 s)

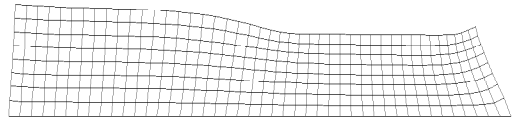


图 14 均布压力作用下化学 - 力学耦合变形 (t = 2000 s)

Fig.14 Deformation of coupling model under distributed force (t = 2000 s)

分别考虑集中压力与分布压力两种外载荷情况, 施加外力使离子浓度由作用点处向四周自由扩散, 外力作用同样使得介质离子浓度发生改变, 产生了浓度梯度, 并且集中力与均布力作用对离子浓度变化的影响明显不同, 这说明离子的扩散性质也会因不同力的作用发生改变. 图 15 表示在集中力作用下的取样点 S 的 y 向位移  $U_y$  随时间的变化情况; 图 16 表示在均布力作用下的取样点 S1-S4 的浓度值随时间变化情况.

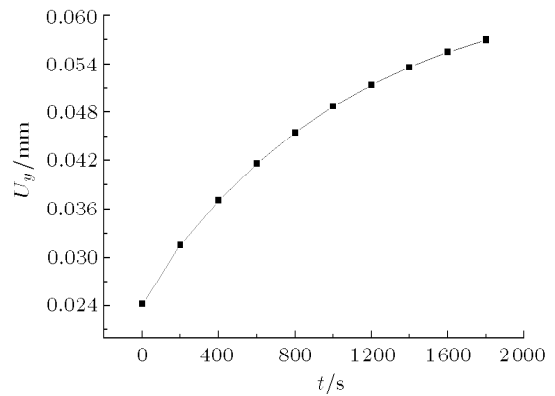


图 15 集中力作用下 y 向位移随时间变化图

Fig.15 Variation of y-displacement with time under concentrated load

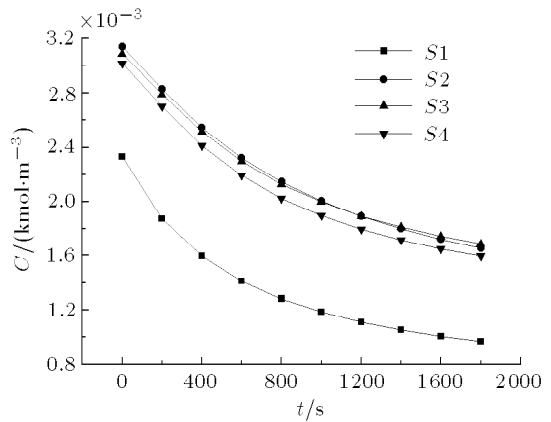


图 16 均布力作用下取样点浓度随时间变化

Fig.16 Concentration variation of several sampling points with time under distributed load

由图 15 和图 16 可知，集中力作用的取样点  $y$  向位移随时间逐渐增大，均布力作用的取样点浓度随时间逐渐减小，随着时间的无限延长，位移与浓度变化均趋于平衡。在整个的化学 - 力学耦合过程中，在取样点处的位移都是逐渐增大的，而取样点浓度却不断减小的。这能够说明化学 - 力学耦合过程实际上是机械能与化学能相互转化过程，平衡状态本质上这种能量交换达到平衡。

### 3.3 浓度加载情况

下面考虑在介质两侧施加对称浓度的情况，取介质初始离子浓度为  $0.159 \text{ kmol/m}^3$ ，分别在左右边界施加  $0.6 \text{ kmol/m}^3$  浓度载荷，浓度载荷边界条件如图 17 所示。根据数值计算结果，离子浓度会从左右边界向中心扩散，最终将达到浓度平衡，稳定在  $0.17 \text{ kmol/m}^3$ 。有限元模型的变形和浓度扩散情况分别如图 18 和图 19 所示。由于浓度加载是对称的，在平衡状态下，介质  $x$  方向的位移也呈对称变化，如图 20 所示。

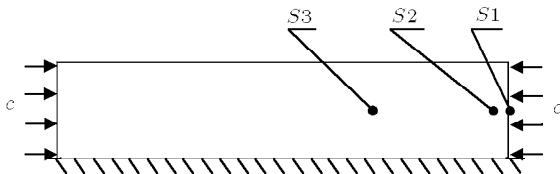


图 17 浓度加载边界条件

Fig.17 Boundary condition for concentration loading

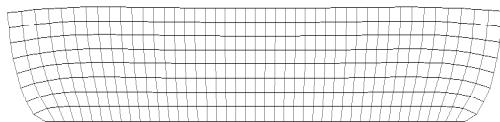


图 18 模型变形情况

Fig.18 Deformation of the model

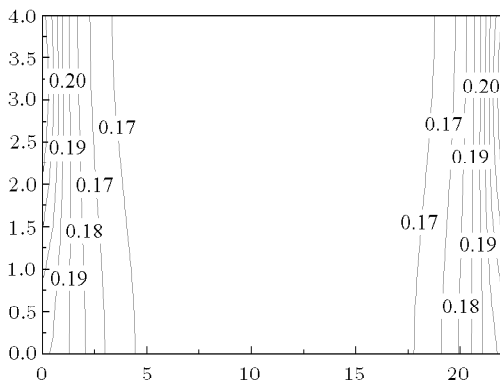


图 19 在 10 000 s 时的浓度扩散分布图

Fig.19 Contour plot of concentration at  $t = 10000 \text{ s}$

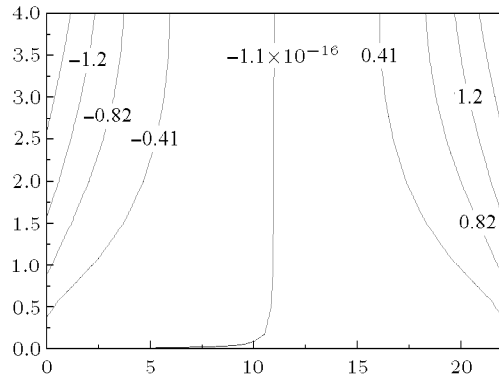


图 20 平衡时  $x$  向位移分布

Fig.20 Contour plot of  $x$ -displacement at the equilibrium state

图 21 表示 100 000 s 以前各取样点浓度随时间变化关系，由图可以看出边界上取样点  $S1$  为浓度在初始时刻为  $0.6 \text{ kmol/m}^3$ ，高于  $0.17 \text{ kmol/m}^3$ ，随时间变化  $S1$  点浓度逐渐减小至平衡态浓度  $0.17 \text{ kmol/m}^3$ ；由于边界点浓度的扩散，取样点  $S2$  点浓度先增大到  $0.275 \text{ kmol/m}^3$ ，后减小至平衡态浓度  $0.17 \text{ kmol/m}^3$ ；取样点  $S3$  远离边界，其浓度从  $0.159 \text{ kmol/m}^3$  逐渐增大，随着时间的无限延长，取样点  $S1, S2$  和  $S3$  都达到同一浓度。

另外化学 - 力学耦合产生的浓度扩散只能使介质内的浓度发生重分布，某个地方浓度增大了，必然在另一个地方浓度减小。力产生的质量扩散只能使物体内的质量发生重分布。图 21 中的各取样点的浓度分布变化的不同也证实了这点，从另一方面说明介质耦合系统化学浓度扩散过程是符合质量守恒的。从取样点  $S1, S2$  的  $x$  方向位移随时间的变化情况 (如图 22 所示) 可以看出， $S1$  的  $x$  方向位移随时间

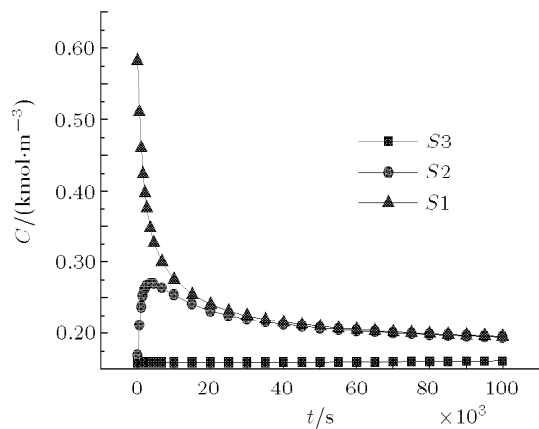
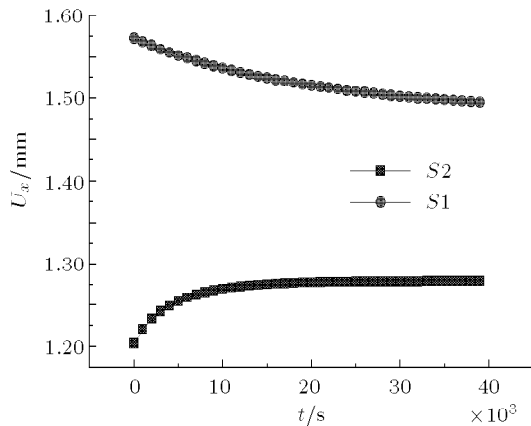


图 21 100 000 s 以前取样点浓度随时间变化图

Fig.21 Concentration variations of several sample points with time (before 100 000 s)



图 22  $x$  向位移随时间变化图Fig.22  $x$ -displacement variations of sampling points with time

间逐渐减小,  $S2$  点位移随时间逐渐增大, 最终均趋于平衡. 综合图 21 和图 22 可知, 在介质的化学 - 力学耦合系统中, 取样点  $S1$  位移都逐渐减小, 而对应的浓度梯度却不断增加; 同样, 取样点  $S2$  位移都逐渐增大, 其对应的浓度梯度却不断减小, 这也能够说明系统的化学 - 力学耦合过程实际上是机械能与化学能之间的相互转化过程.

#### 4 结 论

本文从热力学定律及化学势出发, 在连续介质框架内, 推导了等温过程的化学 - 力学耦合本构关系及控制方程. 利用变分方法, 通过对化 - 力耦合系统动能密度、自由能密度、扩散能密度建立泛函, 得到了化学 - 力学耦合控制方程的等效积分弱形式及其相应的有限元列式. 有限元方程中的刚度矩阵是完全耦合的, 反映了化学与力学系统的互相作用. 如果不考虑耦合效应, 则得到化学与力学两个独立系统的解耦形式.

通过对在外力与浓度载荷作用下的化学 - 力学耦合特性进行数值计算, 分析了介质在 3 种变形模式 (自由膨胀, 外力加载与浓度加载) 下的化力耦合行为. 数值结果表明, 介质在浓度作用下膨胀现象明显, 在介质边界施加浓度载荷时, 浓度从作用处开始扩散, 随时间延长, 扩散至介质内部浓度平衡为止, 同时伴随介质膨胀现象; 在施加外力载荷作用下, 化学 - 力学耦合系统的介质变形较纯力学情况的变形大, 且外力作用处浓度较大, 随时间延长逐渐平衡. 在力作用下浓度自作用点向周围扩散; 对称浓度加载时, 浓度自作用处向中心对称扩散, 边界点浓度随时间逐渐减小, 内部点浓度则逐渐增加, 最后均平衡在同一浓度值. 数值模拟结果与实

验现象一致.

本文从热力学定律和化学势角度对新型介质的化学 - 力学耦合特性分析提供了理论模型和数值方法, 数值模拟结果较好地反映了这类介质的化学 - 力学耦合行为.

#### 参 考 文 献

- 1 秦庆华, 杨庆生. 非均匀材料多场耦合行为的宏观理论. 北京: 高等教育出版社, 2006. 115-118 (Qin Qinghua, Yang Qingsheng. Macro- and Micro-Theory on Multi-field Coupling Behavior of Heterogeneous Materials. Beijing: China Higher Education Press, 2006. 115-118(in Chinese))
- 2 Lai WM, Hou JS, Mow VC. A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage. *J Biomech Engng*, 1991, 113: 245-258
- 3 Gu WY, Lai WM, Mow VC. A triphasic analysis of negative osmotic flows through charged hydrated soft tissues. *Journal of Biomechanics*, 1997, 30(1): 71-78
- 4 Gajo A, Loret B, Hueckel T. Electro-chemo-mechanical couplings in saturated porous media: elastic-plastic behaviour of heteroionic expansive clays. *Int J Solids Struct*, 2002, 39: 4327-4362
- 5 Loret B, Simoes FMF. Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters: a chemo-mechanical model. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 515-541
- 6 Huyghe JM, Janssen JD. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. *Transport in Porous Media*, 1999, 34: 129-141
- 7 Huyghe JM, Janssen JD. Quadriphasic mechanics of swelling incompressible porous media. *Int J Engng Sci*, 1997, 35(8): 793-802
- 8 Frijns AJH, Huyghe JM, Janssen JD. A validation of the quadriphasic mixture theory for intervertebral disc tissue. *Int J Engng Sci*, 1997, 35(15): 1419-1429
- 9 Meerveld JV, Molenaar MM, Huyghe JM, et al. Analytical solution of compression, free swelling and electrical loading of saturated charged porous media. *Transport in Porous Media*, 2003, 50: 111-126
- 10 Wallmersperger T, Kroplin B, Gulch RW. Coupled chemo-electro-mechanical formulation for ionic polymer gels - numerical and experimental investigations. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 411-420
- 11 De SK, Aluru NR, Johnson B, et al. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations. *Journal of Micro-Electro-Mechanical Systems*, 2002, 11(5): 544-555
- 12 De SK, Aluru NR. A chemo-electro-mechanical mathematical model for simulation of pH sensitive hydrogels. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 395-410
- 13 Li Hua, Yew YK, Lam KY, et al. Numerical simulation of pH-stimuli responsive hydrogel in buffer solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, 249: 149-154

- 14 Li Hua, Ng TY, Yew YK, et al. Modeling and simulation of the swelling behavior of pH- stimulus-responsive hydrogels. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 109-120
- 15 林奎, 杨庆生. 化学 - 力学耦合理论与数值方法. 固体力学学报, 2008, 29(1): 7-12 (Lin Luan, Yang Qingsheng. The basic equations of chemo-mechanical coupling and the corresponding numerical analysis. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2008, 29(1): 7-12 (in Chinese))
- 16 尹鹿, 袁振, 倪勇等. 数值模拟离子强度敏感水凝胶的多场特性. 力学学报, 2005, 37(3): 363-367 (Yin Lu, Yuan Zhen, Ni Yong, et al. Numerical simulation of multi-physics characteristic of hydrogels in salt solutions. *Acta Mechanica Sinica*, 2005, 37(3): 363-367 (in Chinese))
- 17 Mindlin RD. Equations of high frequency vibrations of thermopiezoelectric crystal plates. *Int J of Solids Struct*, 1974, 10: 625-637
- 18 钱伟长. 变分法及有限元. 北京: 科学出版社, 1980 (Qian Weichang. Variational principles and finite element method. Beijing: Science Press, 1980 (in Chinese))
- 19 Loret B, Simoes FMF. A framework for deformation, generalized diffusion, mass transfer and growth in multi-species multi-phase biological tissues. *European Journal of Mechanics Solids*, 2005, 24: 757-781

(责任编辑: 陶彩军)

## A CONTINUUM THEORY AND NUMERICAL PROCEDURE FOR CHEMO-MECHANICAL COUPLING BEHAVIOR <sup>1)</sup>

Yang Qingsheng<sup>2)</sup> Ma Lianhua Liu Baosheng

(Numerical Simulation Center for Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** Many continuum media, often described as multifunctional materials, exhibit multi-field coupling behavior and are sensitive to external environmental stimuli. Chemo-mechanical coupling behavior for continuum media was investigated in this paper. From the point view of the thermodynamics and chemical potential, we have obtained the constitutive equations and governing equations of chemo-mechanical coupling problem. Energy functional of chemo-mechanical coupling equations has been established by variational principle, and then the equivalent integration forms and finite element formulation of the coupled governing equations are derived. The chemo-mechanical coupling behaviors of continuum media are analyzed by numerical examples. The numerical results show that the mechanical and chemical fields interact with each other in a medium. The deformation of media is caused by the concentration variation. Similarly, the external mechanical force can also induce concentration redistribution. The basic theory and simulation method can be applied to analysis of chemo-mechanical coupling behavior of continuum media. The chemo-mechanical coupling behavior of continuum media can be reflected clearly in the present model.

**Key words** continuum medium, chemo-mechanical coupling, constitutive law, variational principle, finite element method

---

Received 14 October 2008, revised 27 September 2009.

1) The project supported by the Natural Science Foundation of China (10872011) and Municipal Natural Science Foundation of Beijing (3092006).

2) E-mail: qsyang@bjut.edu.cn