

## 摘 要

许多智能复合材料例如生物组织和聚合物胶体,都表现出多场耦合行为。目前化学-力学耦合理论属于一个比较新的领域,还不成熟。本文主要研究力学-化学耦合行为,并在 ABAQUS 软件上进行了数值模拟计算,主要包括:

1 研究质量扩散原理,计算结果表明浓度梯度、应力场、温度场均能产生物质的质量扩散。

2 研究离子聚合物胶体在电场作用下膨胀与收缩行为。将质量扩散理论推广到电场作用下的离子扩散,构建了离子聚合物胶体的电化学-力学耦合模型。计算结果表明,电场作用能产生离子重分布,而离子重分布又会使胶体产生膨胀与收缩。

3 研究力学-化学完全耦合行为。应用力学平衡方程、离子扩散方程和包含力学-化学耦合因素的本构关系推导出了力学-化学耦合的等效积分形式,建立力学-化学耦合的有限元方程。在 ABAQUS 软件中开发用户单元子程序,进行数值模拟。计算结果表明:力学与化学存在着相互耦合作用,浓度变化能引起固体的变形,同样力学作用也能引起浓度重分布;由于耦合作用,固体的有效性能与扩散性质都发生了改变;力学-化学耦合作用过程实际上是机械能与化学能之间能量转换过程;最终,研究体中机械能与化学能达到相互平衡状态,且质量守恒。

本文的理论和方法可应用于模拟生物组织、粘土等材料的力学-化学耦合行为。

**关键词** 力学-化学耦合; 质量扩散; 离子重分布; 有效性能

## Abstract

Many smart materials, such as biology tissues and polymer gel, exhibit multi-field coupling behavior. Chemo-mechanical coupling is a relatively new problem whose theory does not been well established. Chemo-mechanical coupling behavior is investigated and modeled by using software ABAQUS in this dissertation. The research contents are as follows.

1 A mass diffusion theory is reviewed. It is shown that concentration gradient, stress field and temperature field can cause mass diffusion.

2 Swelling and deswelling behavior of ionic polymer subjected to an electrical field is investigated. Ionic diffusion equation in electrical field is obtained. Electro-chemo-mechanical coupling model is established for ionic polymer. It is shown that ions will be redistributed under the load of electrical field, which induces the swelling and deswelling.

3 Full coupling behavior of chemo-mechanical problem is investigated. The equivalent integral form for coupling system of equilibrium equations, ionic diffusion equations and constitutive equations is obtained. User element subroutines are developed in ABAQUS for calculation. It is shown that mechanical and chemical fields interacts each other, and the deformation of solid skeleton is caused by the concentration variation; Both of the effective behaviors of solid skeleton and mass diffusion are changed because of coupling effect; Actually, the chemo-mechanical coupling behavior is a form of energy transformation between mechanical energy and chemical energy. Finally, energy in polymer will be balanced and mass conservation is also satisfied in this procedure.

The present chemo-mechanical theory and numerical method can be applied to model chemo-mechanical coupling behavior of biology tissues, clays and so on.

**Keywords** chemo-mechanical coupling; mass diffusion; ion redistribution; effective behavior

## 独创性声明

本人声明所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 林李 日期： 2007-5-24

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 林李 导师签名： 杨庆生 日期： 2007-5-28

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

复合材料，是一种细观结构材料，具有复杂的微结构和多种增强相混杂的优点，在很多领域得到了广泛的应用。随着科学技术发展，不断涌现出许多新的复合材料，如：聚合物材料、压电复合材料、生物材料、形状记忆合金材料等等。特别是最近几年，新型复合材料被大量制造出来并应用到工程实际中，例如主要应用于地下工程的地聚合物以及水凝胶<sup>[1]</sup>。由于它们的结构和所处的工作环境都很复杂，往往涉及到多场耦合，多场耦合是由两个或两个以上的场通过交互作用而形成的物理现象<sup>[2]</sup>，它在客观世界和工程应用中广泛存在。随着制造工业对热能和机械能的应用量级不断突破自己的极限，电磁能、微波、化学能和生物能等超越传统领域的能量形式相继引入工业过程<sup>[3]</sup>，多场耦合现象表现得越来越显著，因此也引起了越来越多研究者的关注<sup>[4]</sup>。

一般统称这些新型复合材料为多功能材料或智能材料。多功能材料通常表现出对某种特殊场的激励产生响应的性质，例如电活性聚合物，它在电刺激下会产生微小的变形<sup>[5]</sup>。它们的物理性质包括如下特征<sup>[6-8]</sup>：介质的变形伴随着电化学的氧化-还原过程；介质的电学性能、力学性能依赖于介质的化学反应以及微结构的变形；在外加电场的作用下，介质将产生变形并导致其化学势的改变；在外力作用下，介质的导电性能和化学势也随之改变，而上述所有过程均与温度有关。可见这些材料能够完成电能、化学能和机械能之间的相互转化，并且能够产生对 PH 值、温度、电场、力等外部荷载的响应。自然界中也有很多材料具有这样的功能，例如粘土、页岩、生物软骨组织等材料。这样不但改善了自身的机械性能，也具有了多种功能性，在工程实际中可以作为生物传感器、机器人的人造皮肤、人造肌肉和自适应结构的调节器等等<sup>[9]</sup>，其应用是广泛的。这些材料能具有独特的多功能性是与其本身的多孔介质(Porous Media)结构分不开的。多孔介质可以看作由带电可渗透性固体构成，固体间充满电解质溶液。

本文要做的工作是推导在力场等外场作用下质量扩散方程，离子聚合物胶体的电学-力学耦合模型，力学-化学完全耦合理论，并相应地构建有限元方程，最终在大型有限元软件 ABAQUS 上模拟这些耦合行为。

## 1.2 研究现状

化学激发的多孔介质在半个世纪之前就被发现。当时，把胶原质丝浸在酸性或碱性水溶液中，胶原质丝分别展示出可逆的收缩和膨胀。虽然这个早期的工作开创了合成聚合物的开发，用以模仿生物肌肉，但当时对这种‘化学-机械’驱动器的探索非常少，在相当长的时间内都没有形成力学-化学耦合理论。力学-化学耦合理论主要是用来研究多孔介质的。而对多孔介质的研究主要有以下两方面的工作，一方面是物理化学的观点<sup>[10,11]</sup>，物理化学的观点是根据含水导电聚合物的唐南渗透理论来预测离子的分布状况和渗透压力的作用；另一方面是多相理论或者多孔弹性力学的观点<sup>[12]</sup>，这一理论主要是考虑在物理化学作用下作为基体的固体的弹性性能。由于这两种理论都涉及到了离子的变化，它们之间存在一定的联系，将两者连接起来便产生了力学-化学耦合理论。

目前对多孔介质的耦合行为的研究工作主要包括三个方法：实验、理论研究和数值模拟。

### 1.2.1 实验方法

通常采用试验方法测试多孔介质的各种耦合行为的有效性能。文献<sup>[13]</sup>通过实验测试了导电聚合物的结构、力学和电学性能。文献<sup>[14]</sup>研究了导电聚合物的电-化-力学变形和电化学势，并分析了它们的 PH 值相关性。文献<sup>[15]</sup>测试了导电聚合物混合体的热-力学行为。文献<sup>[16]</sup>测试了导电聚合物复合材料的电学和力学性能。文献<sup>[17]</sup>利用中透镜研究了导电聚合物的结构和导电参数。文献<sup>[18]</sup>研究了温、湿度对以聚过密亚胺为基的导电聚合物性能变化的影响，研究在电流作用的条件下，气候因素对导电聚合物老化过程的影响，同时还研究其电学和机械性能的变化情况。文献<sup>[19]</sup>利用 Monte Carlo 方法模拟了导电聚合物的分子链排列，然后利用平均场法计算 Hamiltonian 势。文献<sup>[20]</sup>利用均匀化模型预测了导电聚合物和碳纳米管的电导率，表明分子链的取向和微结构的不均匀性会严重地影响材料的导电性。这些实验研究不仅证实多孔介质存在着耦合行为，也是理论研究与数值模拟的基础，并为数值模拟提供了大量的计算参数。

### 1.2.2 理论研究

多孔介质的耦合行为的研究始于流固耦合问题。1943 年 Terzaghi<sup>[21]</sup>对土壤问题进行流固耦合研究，开创了多孔介质模型研究的先河。接着上世纪五十年代，Biot 对饱和土的变形和固结进行研究，发展了连续介质理论<sup>[22, 23]</sup>也就是 Biot 理论，同时

对多孔介质的变形及波在其中传递进行研究<sup>[24]</sup>。从此,多孔介质的耦合模型才得到迅速的发展。到了上世纪八十年代, Bowen 分别对不可压缩和可压缩的多孔介质进行研究,从而发展了混合理论<sup>[25-26]</sup>。从此,人们采用这两种理论对各种材料如土、松质骨、肌肉和关节软骨进行耦合研究<sup>[27-28]</sup>,以及对各种波如超声波在这些介质中传播进行研究<sup>[29-30]</sup>。

但是这种多孔介质的经典耦合理论往往只涉及到流固耦合作用,把温度场仅仅当作一种荷载作用,而没有考虑流、固、热之间的耦合作用,就更没有考虑电场、化学场的作用。直到上世纪九十年代,随着生命科学及新型多功能材料的不断出现,迫切要求考虑多场耦合作用。于是1991年, Lai 等<sup>[31]</sup>在对含水软骨组织研究中建立由固相、液相和离子相组成的三相模型,并采用三相理论对软骨组织的膨胀问题进行研究。1992年, Hueckel 等<sup>[32-34]</sup>采用混合理论对湿粘土进行研究。他们把粘土看作是两相混合物,将含有水的固体相作为一相,界面质量传递层作为一相,研究了在热和化学荷载作用下,离子的吸收和释放过程以及粘土的变形,还计算出粘土的有效应力。同年 Doi<sup>[35]</sup>等人把电场的作用引入到离子聚合物胶体耦合模型中,研究了胶体在静电场作用下的动力性能。1993年, Sherwood<sup>[36]</sup>提出了页岩孔隙弹性的三相模型理论,这一理论不包含电荷作用。与生物组织不同的,页岩处于高超负荷作用下——数百的大气压力作用,导致了膨胀压力在其中起着主要的作用而不是渗透作用。到了2000年, Nemat-Nasser 和 Li<sup>[37]</sup>把电场也作为一个耦合相,建立了离子聚合物金属材料的力-电模型。2001年, Wallmersperger 等<sup>[38]</sup>研究把离子交换膜和离子胶体材料作为人工肌肉可行性问题,建立了电-化-力耦合数学模型,并提出了电-化学、电-力学的相互作用的耦合公式。

### 1.2.3 数值模拟

随着计算技术及有限元理论的发展,越来越多的科研工作者对多场耦合的多孔介质模型进行数值模拟。1995年, Snijder 等<sup>[39]</sup>对多孔介质模型建立了由固相、液相、离子相组成的三相模型,采用能量原理分别构造二维、三维和对称结构的有限元形式。但它仅能应用于模拟唐南渗透诱发的膨胀作用,也没有考虑介质内部的电流和电势作用。1997年 Leveston 等<sup>[40]</sup>采用 Lagrange 乘子法和变分原理对水合生物组织的准静态进行分析,构造了三场耦合有限元模型,并应用轴对称四边形单元对软骨等生物组织进行模拟。同年 Huyghe 和 Frijns 等<sup>[41-42]</sup>利用分层结构多孔体的质量及动量守恒<sup>[43]</sup>和本构关系<sup>[44]</sup>将化学-电学-力学模型扩展到了由固体、液体、正离子和负离子构成的四相混合不可压缩的耦合模型。同时采用一个简化的一维有限元模型,对椎间盘组织的膨胀和压缩行为进行数值模拟。最近, Meerveld 等<sup>[45]</sup>进一步研究了饱和带电多孔介质的压缩、自由膨胀和电载荷作用等问题,把 Frijns 研究的一维有限

元模型推广到二维情况,把一系列没有耦合的扩散方程进行耦合从而得到耦合方程,进而采用有限元方法进行数值模拟。Sanson 和 Marchand<sup>[46]</sup>把离子的扩散作用为在电解质溶液中电化学势的产生原因,利用广义的 Nernst-Planck 方程以及满足泊松方程的质量守恒方程进行耦合求解。文章中主要考虑了不同离子的流量和化学活度系数之间的关系,最后利用有限元的形式求解非线性方程。Lort、Cajo 和 Hueckel 等<sup>[47-49]</sup>对化学作用的饱和粘土膨胀等问题进行了系统分析研究,突出考虑了化-力耦合问题。他们把化学作用的饱和粘土作为两相结构模型,把重点放在液相中离子通过多孔介质时的扩散和电位移研究上,导出了弹-塑饱和粘土的电-化-力耦合方程及本构关系,同时还研究了影响本构方程和参数设置的各种因素。Li 等<sup>[50-52]</sup>采用三相模型对水凝胶进行了电-化-力三场耦合的研究,分别导出了在 PH 和电场激励下三场耦合方程并进行了数值模拟计算。

Yang 等<sup>[6-8]</sup>把化学效应引入到 Gibbs 自由能中,从而利用能量原理构造泛函,通过泛函变分方法导出了耦合的线性本构关系,研究了导电聚合物和生物软组织多场的耦合公式,并采用有限元形式进行数值模拟,其中着重模拟了在力学和化学载荷作用下,聚合物和生物软组织的肿胀、收缩和离子的重分布,从而对聚合物和生物组织进行了深层次的研究。

### 1.3 存在的问题

化学-力学耦合行为的研究是目前比较新的研究课题,国外对这方面的研究发展比较迅速,无论是实验还是理论都进行了很多的研究。而国内对化学-力学耦合行为研究却很少,局限于对聚合物(特别是水凝胶)性能的实验测试上。目前存在的问题主要有:

(1) 国外许多学者针对化学-力学耦合行为建立了许多模型,但是所建立的模型都是各不相同,可以说还没有建立起比较理想的通用化学-力学耦合模型。

(2) 一般化学-力学耦合模型所研究的材料比较复杂例如粘土、生物组织等,所需的材料参数也比较多,而目前实验基本不能提供完整参数。基于这种情况,计算时各种化学-力学耦合模型都作了相应的简化。

(3) 目前很多化学-力学耦合模型还处于理论阶段,采用有限元法模拟多孔介质的化学-力学耦合行为的例子很少。

### 1.4 本文的研究内容

由于化学-力学耦合行为的模拟是一个比较新的课题,需要新的理论和算法,目前通用有限元商业软件无法计算。本文将推导出各种情况下化学-力学耦合方程,在

此基础上编制有限元程序，主要内容如下：

(1) 本课题主要以离子聚合物胶体、生物材料等为主要研究对象，研究了在各种载荷作用下的材料性能。

(2) 推导和建立各种化学-力学耦合的数学模型，包括在力场作用下离子扩散方程，固体在化学场作用下变形理论，力学-化学完全耦合理论。然后利用变分原理，得到有限元求解形式。

(3) 在 ABAQUS 上编制化学-力学耦合有限元程序，模拟离子聚合物胶体等化学-力学耦合行为。

## 1.5 课题的意义

近年来，随着材料学、生物学、力学、临床医学等学科的交叉发展，导电聚合物和生物材料在工程领域具有广阔的应用前景。而目前，生物软组织工程和导电聚合物性能的研究都是国际性的难题和关键问题。国内外对生物组织和导电聚合物性能的研究还都不成熟，还有很大的研究空间。化学-力学耦合行为是生物软组织和导电聚合物材料的一个重要特征，也是多场耦合理论中最不完善的部分。因此化学-力学耦合理论的研究和数值模拟可以弥补国内在这方面的空白，意义重大。本项目是国家自然科学基金资助项目“生物软组织多物理耦合性能的基础研究”和国家自然科学基金项目“导电聚合物的电-化-热-力学性能”中的一部分。本文主要推导力-化耦合理论，应用有限元法进行了数值模拟，分析了导电聚合物等材料的化学-力学耦合的性能和机理，为材料的制造和应用提供数值参考。

## 第 2 章 质量扩散及数值计算

### 2.1 引言

所谓扩散是指原子或分子作无规则的运动，逐渐远离了原来位置的现象。人们对于扩散并不陌生，气体分子的扩散是众所周知的，同样在固体中也存在有原子的运输和不断混合的作用。但是由于固体中的原子之间有很大的内聚力，固体中原子扩散要比气体中原子扩散慢得多。尽管如此，只要固体中原子或离子分布不均匀，存在着浓度梯度，就会产生着使浓度趋向于均匀的定向的扩散流。从能量角度来说，扩散是由于体系内存在有化学势或电化学势梯度的情况下，所发生的原子或离子的定向流动和互相混合的过程，扩散的结果就是消除这种化学势或电化学势梯度<sup>[53]</sup>。同时，由于其它场的影响例如温度场或应力场，同样产生化学势梯度或电化学势梯度，这样就产生新的扩散以达到新的平衡。这样就涉及到多场耦合问题。

以标准浓度（也称扩散材料活度） $\phi$  为基本变量，定义为  $\phi = c/s$ ，其中  $c$  为质浓度， $s$  为溶解度（以下各章定义相同）。本章主要考察一种物质在固体介质中的质量扩散问题，包括由浓度梯度引起的质量扩散，由力场激发的力学-化学相耦合的质量扩散，由温度激发的质量扩散等方面。

### 2.2 质量扩散的基本理论及有限元法计算

本节主要讨论质量扩散的理论。由扩散项的质量守恒原理得到了质量扩散的控制方程。传统扩散的本构关系即 Fick 公式并不包含力学-化学的耦合项。本节先构造了物质通量与化学势的关系，再把等效压力引入化学势中，从而将物质通量与等效压力联系起来，形成了有力学-化学的相耦合的本构关系。通过比较可知，Fick 公式只是质量扩散的本构关系一个特殊情况。最后，构造质量扩散的有限元方程，并采用改进欧拉法与牛顿迭代法进行非线性计算。

#### 2.2.1 控制方程

由扩散项的质量守恒<sup>[54]</sup>，可以得到

$$\int_V \frac{dc}{dt} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS = 0 \quad (2-1)$$

其中， $V$  为表面为  $S$  的任意体积， $\mathbf{n}$  为表面  $S$  的外法向， $\mathbf{J}$  为单位时间内通过单位截

面的物质通量，是个矢量。由散度理论可得

$$\int_V \left( \frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J \right) dV = 0 \quad (2-2)$$

其中  $\frac{\partial}{\partial X} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right)^T$  表示梯度算子。由于  $V$  是任意体积，于是可以得到化学场的控制方程

$$\frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J = 0 \quad (2-3)$$

以  $\phi$  为基本变量，则式(2-3)的等效积分弱形式为

$$\int_V \delta\phi \left( \frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J \right) dV = 0 \quad (2-4)$$

这里  $\delta\phi$  是虚标准浓度。应用分部积分得到

$$\int_V \left[ \delta\phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial X} (\delta\phi \cdot J) - J \cdot \frac{\partial \delta\phi}{\partial X} \right] dV = 0 \quad (2-5)$$

再应用散度理论，可得到

$$\int_V \left[ \delta\phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) - J \cdot \frac{\partial \delta\phi}{\partial X} \right] dV + \int_S (\delta\phi n \cdot J) dS = 0 \quad (2-6)$$

### 2.2.2 本构关系

由化学势梯度引起的质量扩散，本构关系可表示为<sup>[55]</sup>

$$J = - \frac{Dc}{R(T - T^z)} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial X} \quad (2-7)$$

其中  $D(c, T)$  是扩散系数； $R$  为大气常数； $T$  为温度， $T^z$  是所采用温度尺度的绝对零度； $\mu$  为化学势，表示为<sup>[55]</sup>

$$\mu = \mu_0 + R(T - T^z) \ln \phi + P\bar{V} \quad (2-8)$$

其中  $\mu_0$  为参考点化学势； $P = -\frac{\text{tr}(\sigma)}{3} = -\frac{\sigma_{kk}}{3}$  为等效压力（受拉为负，受压为正）； $\bar{V}$

为扩散物质的摩尔体积。将  $\mu$  代入式 (2-7) 中，得到

$$J = -sD \cdot \left\{ \frac{\partial \phi}{\partial X} + \phi \ln \phi \frac{\partial}{\partial X} [\ln(T - T^Z)] + \phi \frac{\bar{V}}{R(T - T^Z)} \frac{\partial P}{\partial X} \right\} \quad (2-9)$$

取  $\kappa_s = \kappa_s(c, T)$  为温度-化学因子, 表征着由温度引起扩散的效应;  $\kappa_p = \kappa_p(c, T)$  为压力-化学因子, 表征着由压力引起扩散的效应, 那么就可以更一般性地表示化学场的本构关系

$$J = -sD \cdot \left\{ \frac{\partial \phi}{\partial X} + \kappa_s \frac{\partial}{\partial X} [\ln(T - T^Z)] + \kappa_p \frac{\partial P}{\partial X} \right\} \quad (2-10)$$

可以说式(2-9)只是式(2-10)一种特殊形式。式(2-9)中,

$$\kappa_s = \phi \ln \phi \quad (2-11)$$

$$\kappa_p = \phi \frac{\bar{V}}{R(T - T^Z)} \quad (2-12)$$

从本构关系(2-10)中, 可知标准浓度梯度即浓度梯度, 温度场以及应力场都可以引起物质通量的改变, 从而引起化学场的质量扩散。可以说本构关系(2-10)是包含温度-化学、力学-化学等相耦合的本构关系, 它是 Fick 定律的扩展。质量扩散的 Fick 定律<sup>[53]</sup>为

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial X} \quad (2-13)$$

以标准浓度  $\phi$  为变量, Fick 定律可以写成

$$J = -D \cdot \left( s \frac{\partial \phi}{\partial X} + \phi \frac{\partial s}{\partial X} \right) \quad (2-14)$$

一般情况下, 溶度是温度的函数即  $s = s(T)$ , 于是可以写成

$$J = -Ds \cdot \frac{\partial \phi}{\partial X} - D \cdot \frac{c}{s} \frac{\partial s}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2-15)$$

取温度-化学因子为

$$\kappa_s = \frac{c(T - T^Z)}{s^2} \frac{\partial s}{\partial T} \quad (2-16)$$

并代入式(2-15), 可以得到

$$J = -sD \cdot \left\{ \frac{\partial \phi}{\partial X} + \kappa_s \frac{\partial}{\partial X} [\ln(T - T^Z)] \right\} \quad (2-17)$$

比较式(2-10)与(2-17), 可得式(2-10)中多了一项力学-化学的耦合项, 是 Fick 定律的一种扩展, 把应力-化学因子引入式中。取  $\phi = c/s$ , 把本构关系(2-10)代入控制方程

(2-6)中, 整理得

$$\int_V \left[ \delta\phi \left( s \frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dt} \right) + \frac{\partial \delta\phi}{\partial X} \cdot sD \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{k_s}{T-T^Z} \frac{\partial T}{\partial X} + k_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \right] dV = \int_S \delta\phi q dS \quad (2-18)$$

其中

$$q = -n \cdot J \quad (2-19)$$

为通过表面的浓度通量。

### 2.2.3 有限元离散及时间积分

对基本未知量取插值即

$$\delta\phi = N^N \delta\phi^N \quad (2-20)$$

其中  $N^N$  为插值函数, 可以得到离散方程

$$\begin{aligned} & \int_V \left[ N^N s \left( \frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dt} \right) + \frac{\partial N^N}{\partial X} \cdot sD \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{k_s}{T-T^Z} \frac{\partial T}{\partial X} + \kappa_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \right] dV \\ & = \int_S N^N q dS \end{aligned} \quad (2-21)$$

对于瞬态问题, 需要初值求解, 这里采用向后欧拉求解(所有没有标注时间下标的变量都是关于  $t + \Delta t$  时刻的值), 于是得到

$$\begin{aligned} & \int_V \left[ N^N \left( s \frac{\phi - \phi_t}{\Delta t} + \phi \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dt} \right) + \frac{\partial N^N}{\partial X} \cdot sD \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{k_s}{T-T^Z} \frac{\partial T}{\partial X} + \kappa_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \right] dV \\ & - \int_S N^N q dS = 0 \end{aligned} \quad (2-22)$$

令  $F(\phi)$  等于上式的左半式, 对  $F(\phi)$  取关于  $t + \Delta t$  时刻的  $\phi$  导数, 则

$$\begin{aligned} \frac{dF(\phi)}{d\phi} & = \int_V \left[ N^N \left( s \frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dt} \right) + \frac{\partial N^N}{\partial X} \cdot sD \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{k_s}{T-T^Z} \frac{\partial T}{\partial X} + k_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \right] \\ & d\phi + \frac{\partial N^N}{\partial X} \cdot sD \cdot \left( \frac{\partial d\phi}{\partial X} + \frac{1}{T-T^Z} \frac{\partial T}{\partial X} \frac{\partial k_s}{\partial \phi} d\phi + \frac{\partial P}{\partial X} \frac{\partial k_p}{\partial \phi} d\phi \right) dV \end{aligned} \quad (2-23)$$

取插值

$$d\phi = N^N d\phi^N \quad (2-24)$$

得到雅可比矩阵  $K$

$$\mathbf{K} = \int_V \left[ \left( \frac{s}{\Delta t} + \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dt} \right) N^N N^M + \frac{\partial N^N}{\partial X} \cdot s \mathbf{D} \cdot \frac{\partial N^M}{\partial X} + s \frac{\partial N^N}{\partial X} \right. \\ \left. \cdot \left[ \mathbf{D} \cdot \left( \frac{1}{T-T^z} \frac{\partial T}{\partial X} \frac{\partial k_s}{\partial \phi} + \frac{\partial P}{\partial X} \frac{\partial k_p}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \phi} \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{k_s}{T-T^z} \frac{\partial T}{\partial X} + k_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \right] N^M \right] dV \quad (2-25)$$

采用 Newton-Raphson 算法(详细算法见附录)计算, 可得到

$$\mathbf{K}_i \bar{\phi}_{i+1} = -\mathbf{F}_i \quad (2-26)$$

下个迭代取

$$\phi_{i+1} = \bar{\phi}_{i+1} + \phi_i \quad (2-27)$$

重新计算  $\mathbf{K}_i, \mathbf{F}_i$ , 从而计算新的  $\bar{\phi}_{i+1}$ 。这样不断迭代, 满足收敛条件则迭代停止。

## 2.2.4 单位

由于质量扩散问题涉及了很多参数, 本小节主要应用量纲分析理论确定各种参数的单位。首先讨论浓度的单位。当前, 国际上采用的浓度单位有很多种。浓度可以分为质量浓度(如质量百分比浓度)和体积浓度(如摩尔浓度)和质量体积浓度三类:

### (1) 质量百分比

浓度用溶质的质量占全部溶液质量的百分率表示的叫质量百分比浓度, 单位为%, 即

$$\text{质量百分浓度}(\%) = \text{溶质质量} / \text{溶液质量} (100\%)$$

### (2) 体积浓度

浓度用 1 升溶液中所含溶质的摩尔数来表示的叫摩尔浓度, 用符号 mol 表示, 即

$$\text{摩尔浓度}(\text{mol}) = \text{溶质摩尔数} / \text{溶液体积}(\text{升})$$

### (3) 质量-体积浓度

用单位体积(1 立方米或 1 升)溶液中所含的溶质质量数来表示的浓度叫质量-体积浓度, 以符号  $\text{g/m}^3$  或  $\text{mg/L}$  表示, 即

$$\text{质量-体积浓度} = \text{溶质的质量数}(\text{克或毫克}) / \text{溶液的体积}(\text{立方米或升})$$

这里假设浓度单位为  $W$ 。由 Sievert's 定律<sup>[56]</sup>

$$c = sP^{\frac{1}{2}} \quad (2-28)$$

可得

$$\phi = c/s = P^{\frac{1}{2}} \quad (2-29)$$

等效压力  $P$  的单位为  $FL^{-2}$ ，则标准浓度  $\phi$  单位为  $F^{1/2}L^{-1}$ ，这里  $F$  为力的单位， $L$  为长度单位。将标准浓度的单位回代入式(2-24)中，可得溶度的单位为  $WLF^{-1/2}$ 。对于一维问题，Fick 第二定律可以表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2-30)$$

则由式(2-25)的量纲分析可得，扩散系数  $D$  的单位为  $L^2t^{-1}$ ，其中  $t$  为时间的单位。由 Fick 定律式(2-13)的量纲分析，可得物质通量  $J$  的单位为  $WLt^{-1}$ ；体积物质通量可表示<sup>[54]</sup>

$$Q = \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS \quad (2-31)$$

于是单位为  $WL^3t^{-1}$ 。由本构关系式(2-10)的量纲分析，可得温度-化学因子的单位  $F^{1/2}L^{-1}$ ，应力-化学因子的单位为  $LF^{-1/2}$ 。

## 2.3 数值算例

本小节给了三大类质量扩散的例子即浓度梯度引起的质量扩散、应力场引起的质量扩散、温度场引起的质量扩散。从这三个方面的例子中能够很好地看到了扩散的过程，更好地了解扩散的性质，证实了扩散中存在着力学-化学等耦合关系，并且它们之间可以相互转化。

### 2.3.1 浓度梯度引起的质量扩散

只要固体中原子或离子分布不均匀，存在着浓度梯度，就会产生着使浓度趋向于均匀的定向的扩散流。浓度梯度的产生主要由两个方面的原因：

- (1) 固体中某个位置的浓度突然发生改变，与其它部分产生了浓度差。
- (2) 固体内外有物质交换即表面上存在  $q = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}$ 。

以下主要模拟这两个方面的扩散，最终都达到了扩散平衡。

例1 图 2-1 所示，一种扩散物质在长1mm，宽1mm固体长板 ABCD 中扩散，存在着初始浓度  $c_0 = 35.85\text{mM}$ 。在固体中的扩散系数  $D = 8.6 \times 10^{-2} \text{mm h}^{-1}$ ，溶度  $s = 1\text{mM mm N}^{-1/2}$ 。当扩散物质在 A 点的浓度在1h 时间由 35.85mM 升到 50.00mM 时

(A 点浓度随时间的变化曲线见图 2-2)，固体中扩散物质浓度相应地发生了扩散，最终达到平衡。图 2-3 所示， $t = 1h$ ，A 点浓度已经通过外界作用达到了 50.00mM，只有离 A 较近的那一小部分区域扩散物质的浓度发生了明显了变化，而远的区域基本就没发生变化，以 A 为圆心的各个圆弧上浓度相等，可见质量扩散是以 A 为圆心向外等距扩散的。大约经过 360h，固体中的浓度基本都达到了 50.00mM，也就是重新达到了平衡状态，图 3-4 为  $t = 360h$  的浓度分布。

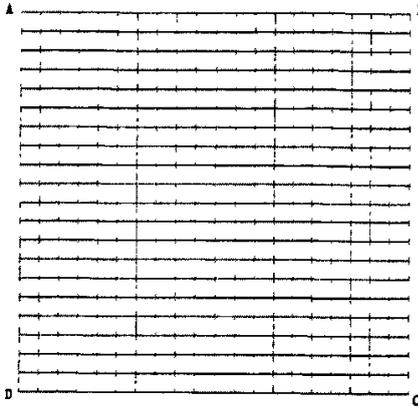


图 2-1 固体方板 ABCD

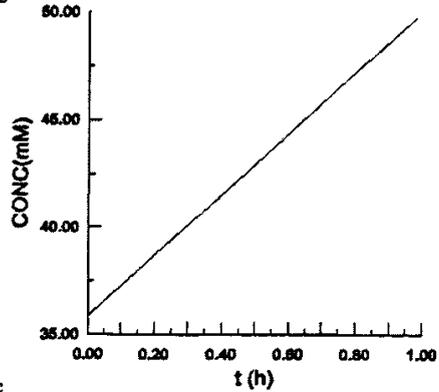


图 2-2 A 的浓度变化

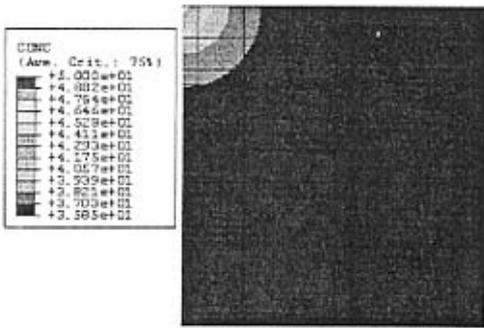


图 2-3  $t = 1h$  固体中的浓度分布

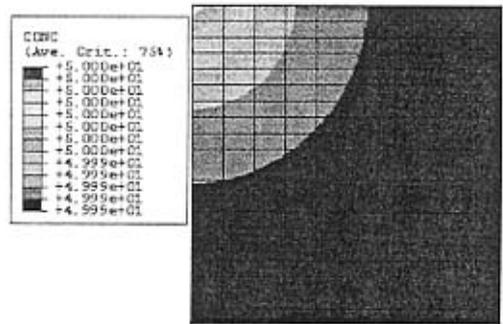


图 2-4  $t = 360h$  固体中的浓度分布

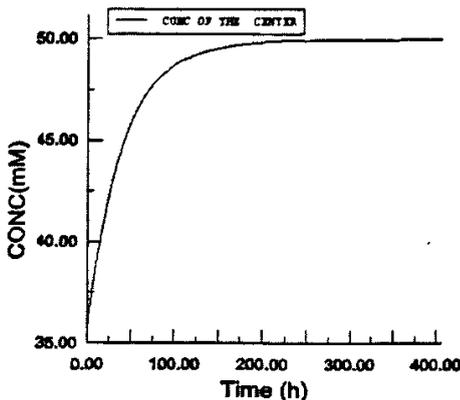


图 2-5 方板中点处的浓度分布

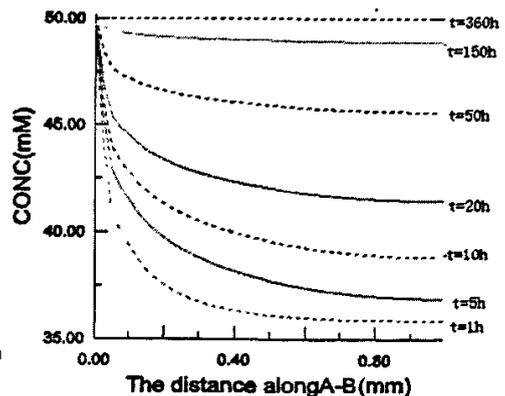


图 2-6 沿 A-B 边的浓度分布

下面以 X-Y 曲线图说明物质在固体中的扩散性质。图 2-5 为物质在方板中点处

的浓度分布。从图中可以看出初期扩散比较快，200h 以前可以看出浓度发生明显的变化，而 200h 以后浓度变化很小，但是还有少量的变化，逐渐达到平衡。图 2-6 分别为  $t=1h$ ， $t=5h$ ， $t=10h$ ， $t=20h$ ， $t=50h$ ， $t=150h$ ， $t=360h$  时，沿 A-B 边浓度分布曲线。随着时间地推移，沿 A-B 边的浓度分布曲线越来越平缓，可见浓度是向平衡状态扩散的。扩散初期 A 点附近的浓度变化很快，也较快地达到了平衡，接着距离 A 点较远的区域浓度变化加快了，最终达到共同平衡。

例 2 所采用的模型、材料参数及初始浓度与例 1 相同，主要模拟当固体表面有物质通量  $q = -n \cdot J$  作用时，扩散物质在固体中重分布情况及物质通量作用消失后质量扩散重新达到平衡过程。图 2-7 所示，固体方板的 A-B 边有均匀物质通量  $q = 10\text{mM mm h}^{-1}$  载荷作用，载荷作用持续 1h (载荷作用过程见图 2-8)。为了便于说明计算结果，将 A-D 边等距取五个点，依次排列，其中 A 点为第一点，D 点为第五点，令这五个点分别为 N1, N2, N3, N4, N5。图 2-9 为物质通量作用 1h 后的浓度分布，图 2-10 为在 1h 内在 N1, N2, N3, N4, N5 处的浓度扩散过程。从图 2-9 中可见物质通量作用后，方板中的浓度发生变化，最大的浓度达到了 74.2mM，最小的浓度才 36.4mM。离 A 点越近浓度越高，浓度曲线越陡，也就是浓度梯度越大。从图 2-10 中可见 N1 处的浓度增长最快，而 N4、N5 处的浓度增长非常缓慢，N5 处基本就没有什么变化。浓度增长的速率有快到慢的排列顺序为：N1, N2, N3, N4, N5，也就是距离载荷作用处 A-B 边越近浓度随时间的增长越快。这是由于从外界传入物质使得固体内的物质增多，浓度上升，但是物质在固体内扩散比较慢，不能马上传递到整个固体于是在 A-B 附近堆积了大量的物质，使得浓度上升很快。

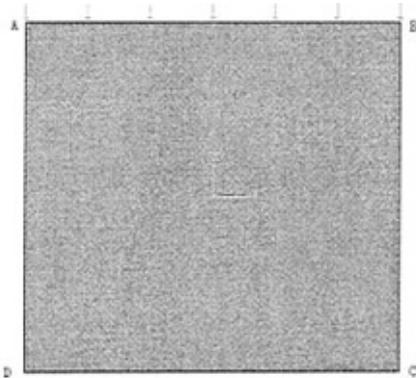


图 2-7 A-B 受均匀物质通量作用

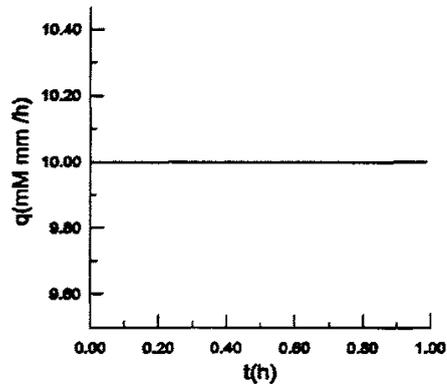


图 2-8 载荷作用过程

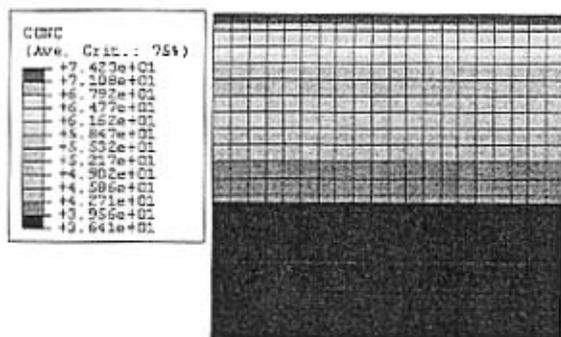
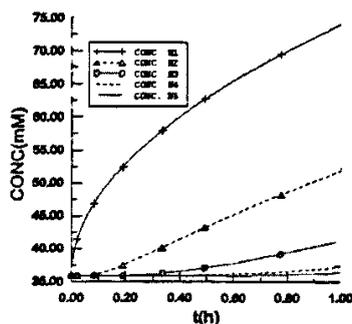
图 2-9  $t = 1h$  浓度分布

图 2-10 浓度随时间的扩散过程

载荷作用后，固体就存在了浓度差，需要经过一段时间固体内的浓度才能重新达到平衡。图 2-11 为载荷消失以后，在 N1, N2, N3, N4, N5 处的浓度扩散达到平衡的过程。图 2-12 分别为  $t = 1h, t = 1.5h, t = 2h, t = 3h, t = 10h$  时，沿 A-D 边的浓度分布曲线。从图 2-12 中可见初期质量扩散很明显，浓度变化很大，到达 10h 时，质量扩散就基本达到了平衡，方板中的各处浓度均为 45.85mM。用这个计算结果与由质量守恒得到稳态时的浓度相比较。初始方板中各处的浓度为 35.85mM，则方板中的体积物质通量  $Q_0 = 35.85(\text{mM}) \times 1(\text{mm}^2) = 35.85(\text{mM mm}^2)$ ，1h 内流入的物质通量为  $\Delta Q = 10(\text{mM mm h}^{-1}) \times 1(\text{mm}) \times 1(\text{h}) = 10(\text{mM mm}^2)$ 。由质量守恒可知，载荷作用后的固体中的物质通量  $Q = Q_0 + \Delta Q = 45.85(\text{mM mm}^2)$ 。质量扩散达到平衡就是固体内各处的浓度相等，则  $c = Q(\text{mM mm}^2) / 1(\text{mm}^2) = 45.85(\text{mM})$ 。两种计算方法得到相同的结果，这说明质量扩散是符合质量守恒的。从图 2-11 中也可以得到，在扩散过程中存在着三种浓度变化趋势。第一种是浓度一直变小的，如图中 N1 曲线，主要存在于 A-B 边附近的区域。第二种是浓度先变大，接着再变小，如图中 N2 曲线，主要存在于方板的上部。第三种是浓度一直变大，如图 N3、N4、N5 曲线，主要存在于方板的中下部。这种浓度随时间的变化现象可以结合 Fick 第二定律与图 2-12 来解释。

由 Fick 第二定律可知：当  $\frac{\partial c}{\partial t} > 0$  即浓度随时间增加，则  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) > 0$  即浓度分布曲线

为凹曲线；当  $\frac{\partial c}{\partial t} < 0$  即浓度随时间减少，则  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) < 0$  即浓度分布曲线为凸曲线。

从图 2-12 可见，扩散初期，整条的浓度分布曲线为凹曲线见图中  $t = 1h$  曲线，表示浓度随时间增加。随着时间的发展，浓度分布曲线的上部分即方板的上部由原来的凹曲线变成凸曲线，表示浓度随时间增加变成随了时间减小。而浓度分布曲线的中下部分一直是凹曲线，表示浓度随时间一直增加。这能很好地与图 2-11 对应。

这个两个例子都由于固体内存在浓度梯度而引起的质量扩散，扩散的结果就是

使浓度趋于平衡，而且扩散比较缓慢。在这扩散过程中，物质由浓度高的地方流向浓度低的地方。当与外界传递物质时，首先影响作用处的浓度，而初期对较远处的浓度影响很小。随着扩散不断地发展，最终质量平分到固体中每个地方即浓度平衡。

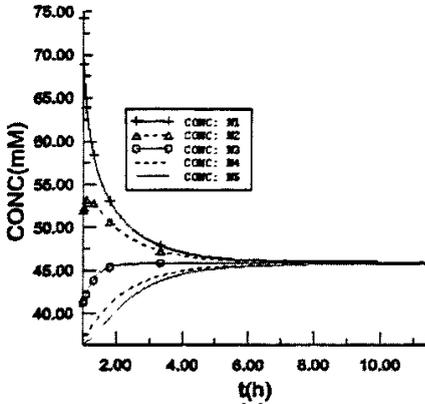


图 2-11 随时间的浓度分布

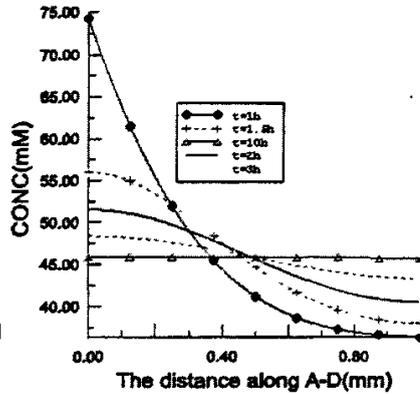


图 2-12 沿 A-D 边的浓度分布

### 2.3.2 应力引起的质量扩散

当固体中存在着应力场也会引起物质通量的改变，引起质量扩散。力的作用使固体中产生等效应力，而等效应力又会引起质量扩散，也就是力的作用能引起化学场的扩散。这里通过两个例子说明力化耦合机制。

例 1 考察在等效应力梯度作用下，氢在金属材料的悬臂梁中的扩散。试件左端固定，右端自由，长 100mm，高 10mm，厚 1mm，最左下点为坐标原点，模型与网格见图 2-13。选用材料参数：弹性模量  $E = 2.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$ ，泊松比  $\nu = 0.3$ ，压力-化学因子  $\kappa_p = 1.0 \times 10^{-8} \phi (\text{mN}^{-1/2})$ ，扩散系数  $D = 3.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，溶度  $s = 1 \text{ ppm} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1/2}$ 。梁受到上拉下压的弯矩作用，形成等效压力。等效压力沿 x 方向为定值，梁的任意截面沿 y 方向由梁的下部到上部的等效压力分布见图 2-14，其中  $P_{\max} = |P_{\min}| = 3.3 \text{ MPa}$ 。氢在梁内的初始浓度为 50ppm，任意截面沿 y 方向的浓度分布见图 2-15 中虚线，受到等效压力作用后，氢产生重分布。由于等效压力沿 x 方向不变，于是稳定后浓度沿 x 方向也不变，任意截面沿 y 方向的浓度分布见图 2-15 中实线。任意截面的顶点、中点和底部点的三处浓度随时间变化的过程见图 2-16。

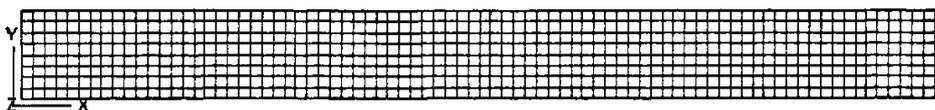


图 2-13 模型及网格划分

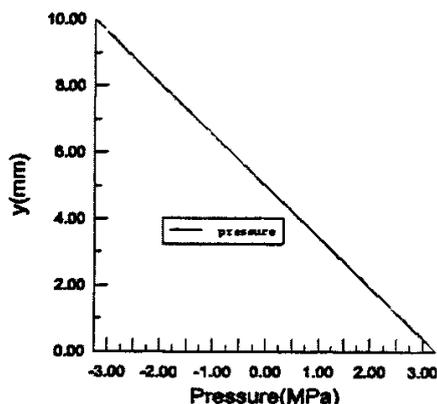


图 2-14 沿 y 方向的等效力分布

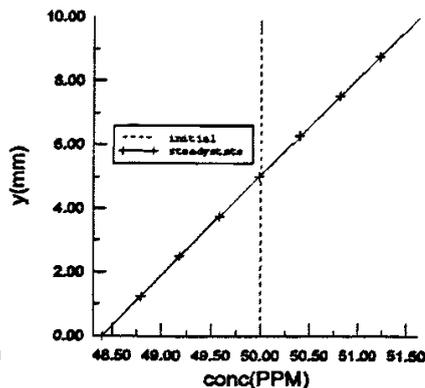


图 2-15 沿 y 方向的浓度分布

从图 2-16 中可知道, 大约需要  $2.4 \times 10^4$  s, 浓度分布重新达到了平衡。比较图 2-14 以及图 2-15 中两条曲线可知, 存在正的等效压力地方, 浓度减小, 而存在负等效压力的地方, 浓度却增加。这说明受压处的浓度变小, 受拉处的浓度变大, 物质由受压处流向受拉处。从图 2-15 还可以看出, 受拉处的浓度增量刚好等于受压处的浓度减少量, 说明等效应力引起的质量扩散没有使固体内总的物质质量发生改变, 这符合质量守恒定律。

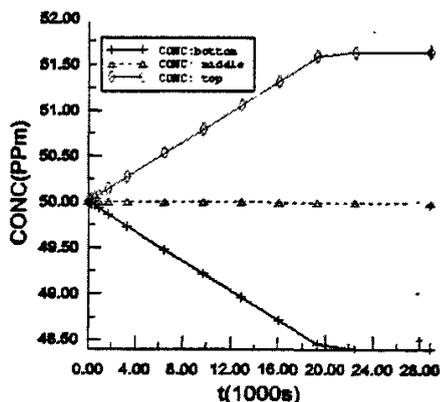


图 2-16 浓度随时间变化

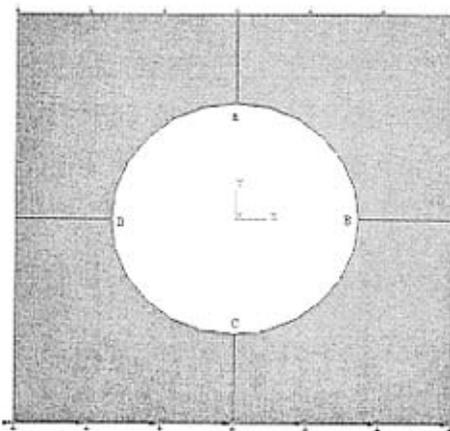


图 2-17 方板模型

例 2 一个边长为 10mm, 中间有半径  $r = 2$ mm 圆孔的方板, 底部固定。一种扩散物质在方板中的初始浓度  $c_0 = 45$ ppm, 各种材料参数与例 1 相同。方板的上部受到面向方板的均布力  $p = 60$ MPa 作用。由于应力的影响, 扩散物质将在方板中重新分布。图 2-18 为受力的方板模型。做一条沿内环 ABCDA 方向的路径, 图 2-19 为稳态时沿这条路径的等效力分布。图 2-20 为稳态时的沿这条路径的浓度分布。

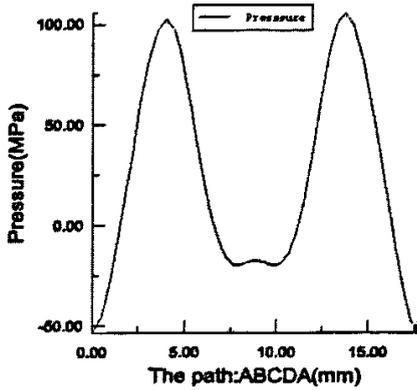


图 2-19 沿路经 ABCDA 的等效压力分布

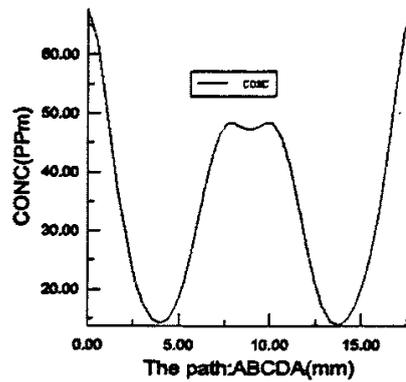


图 2-20 沿路经 ABCDA 的浓度分布

由于方板结构和载荷对称的原因,图 2-19 中的等效压力是关于直线 AC 对称的。计算出来的浓度也是关于 AC 对称的,且图形曲线可以看成是等效应力曲线按照一定比例关于 X 轴旋转 180° 形成,这充分说明方板的浓度重分布完成由等效应力引起的,且与等效应力以一定比例成反比。

比较图 2-14 与图 2-15 可知,例 1 中浓度重分布与等效应力分布也是以一定比例成反比。可见由等效应力引起的质量扩散,扩散达到稳态时,浓度分布与等效应力分布是以一定比例成反比。通过力的作用控制等效应力分布,从而控制了固体中的浓度分布,这种机械-化学的机制在实际应用中是相当有意义的。

### 2.3.3 温度引起的质量扩散

温度引起的质量扩散是大家比较熟悉的,以布朗运动为例温度越高扩散越明显。本节以均匀降温引起的浓度重分布为例。如图 2-21 所示,在一个长 200mm,高 10mm 固体材料 B 的基体的左边涂上厚为 5mm 固体材料 A,形成一个整体。绝对温度在 21.5h 内由 727.5K 均匀地降到室温 298.15K (25.00°C),并保持室温,考察扩散物质在固体中的浓度分布。以  $\bar{\theta}$  表示为绝对温度的材料参数由 Fujii(1982)<sup>[57]</sup>给出

$$s_A = 1288e^{-1078/\bar{\theta}} \text{ ppm mm N}^{-1/2} \quad (2-32)$$

$$D_A = 9310e^{-6767/\bar{\theta}} \text{ mm}^2/\text{h} \quad (2-33)$$

$$s_B = 4300e^{-3261/\bar{\theta}} \text{ ppm mm N}^{-1/2} \quad (2-34)$$

$$D_B = \frac{274e^{-1157/\bar{\theta}}}{1 + (1.05 \times 10^{-3} e^{3573/\bar{\theta}})} \text{ mm}^2/\text{h} \quad (2-35)$$

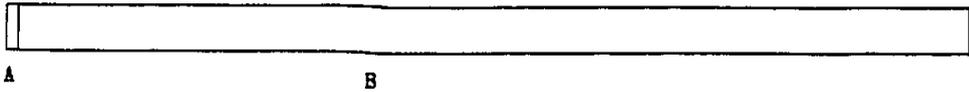


图 2-21 含涂层的固体模型

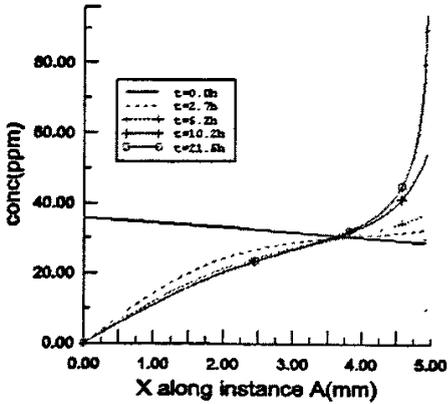


图 2-22 涂层中沿 X 方向的浓度分布

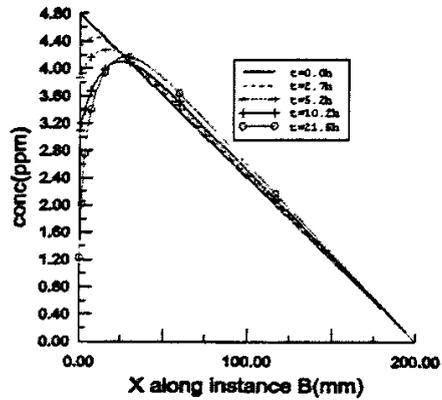


图 2-23 基体中沿 X 方向的浓度分布

由于在冷却过程中，固体表面都与空气接触，于是令固体左右两表面的扩散物质浓度都为零。图 2-22 为扩散物质在涂层中沿 X 方向的浓度分布，图 2-23 为扩散物质在基体中沿 X 方向的浓度分布。从图中可见，冷却过程中，在涂层中的浓度迅速上升，而在基体中却不断下降，浓度分布在不同材料的交界面出现不连续。这是由于计算是以标准浓度为基本变量，标准浓度在交界面是连续的，而材料的溶度不同，于是出现了交界面的浓度分布不连续。这里计算并没有引入温度-化学因子，只是根据 Fick 定律进行计算，可见用 Fick 公式可以计算由温度引起的质量扩散问题，Fick 公式包含着温度因素。这是由于计算中材料参数基本与温度有关，温度的变化对扩散属性影响很大。

## 2.4 本章小结

本章介绍了质量扩散的基本理论，由扩散项的质量守恒原理得到了质量扩散的控制方程。传统扩散的本构关系即 Fick 公式并不包含力学-化学的耦合机制。本章先构造了物质通量与化学势的关系，再把等效压力引入化学势中，从而将物质通量与等效压力联系起来，形成了有力学-化学的相耦合的本构关系。通过比较可知，Fick 公式只是质量扩散的本构关系一个特殊情况。通过对基本变量  $\phi$  进行插值，从而构造了有限元方程。应用该有限元方程可以计算由浓度梯度引起的质量扩散，应力引起的质量扩散和温度引起质量扩散。有数值算例，可以得到：

(1) 固体中存在浓度梯度，应力场，温度场时，都可以引起扩散物质的浓度重分布。

(2) 由浓度梯度引起的质量扩散是使浓度趋于平衡。在这扩散过程中，物质由浓度高的地方流向浓度低的地方。当与外界传递物质时，首先影响作用处的浓度，而初期对较远处的浓度影响很小。随着扩散不断地发展，最终质量平分到固体中每个地方即浓度平衡。

(3) 由等效应力引起的质量扩散，扩散达到稳态时，浓度分布与等效应力分布是以一定比例成反比。

(4) 可以说扩散是由于体系内存在有化学势或电势梯度的情况下，所发生的原子或离子的定向流动和互相混合的过程，扩散的结果就是消除这种化学势或电势梯度。同时，其它场例如温度场或应力场，同样可以产生化学势梯度或电势梯度，这样就产生新的扩散以达到新的平衡。

## 第3章 离子聚合物胶体的电化学-力学耦合模型

### 3.1 引言

从上一章中的质量扩散理论可知,固体中的力场可以引起固体中的扩散物质重分布。而自然界还存在另一种力学-化学的耦合现象,即由化学场的浓度变化引起固体的膨胀或收缩变形。具有这种力学-化学耦合性质的介质的种类很多,例如离子聚合物胶体、生物组织等。而这类介质的质量扩散一般是由电势产生,于是就要考虑由电势引起质量扩散问题。本章以离子聚合物胶体为研究对象,构造了电化学-力学耦合模型,并进行了有限元计算。

### 3.2 离子聚合物胶体膨胀现象

离子聚合物胶体在电场或化学场的激励下能够产生巨大的膨胀,膨胀后的体积甚至可以达到原来的好几倍。正是由于这些特殊的性质,离子聚合物胶体常常被作为生物传感器、机器人的人造皮肤、人造肌肉和自适应结构的调节器等等。这种膨胀现象是与离子聚合物独特的多孔介质的结构分不开的。本节主要介绍离子聚合物胶体的结构,电场作用下的离子重分布和膨胀的机理-唐南渗透。

#### 3.2.1 离子聚合物胶体结构

离子聚合物胶体具有相当复杂的结构,可以看作由带电可渗透性固体构成,固体间充满电解质溶液。图 3-1 所示为离子聚合物胶体的结构简图。从图 3-1 中可见,离子聚合物胶体是由包含固定负离子的固体与包含可自由移动离子的电解质溶液组成。可以把胶体分成两相——固相与液相,其中固体为固相,液体为液相。溶液中的自由离子可以在胶体内外移动。这种胶体能够实现化学能与机械能之间的转换,在外部荷载例如 PH 值、温度、电场等作用下,溶液中自由离子就发生了有规律地定向移动,形成离子重分布,从而产生胶体内正负离子的浓度差,最终使得胶体的组成部分——固体产生了膨胀或收缩。

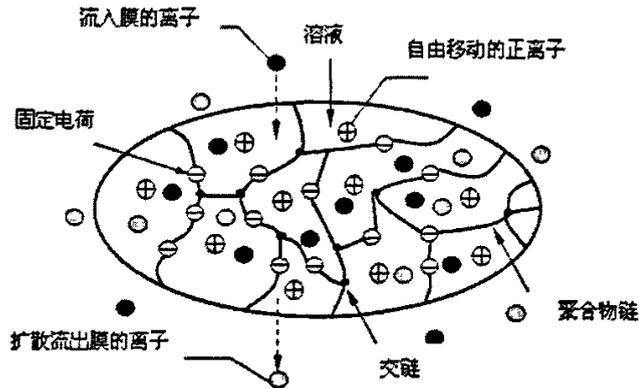


图 3-1 离子聚合物胶体的结构

### 3.2.2 电场作用下的离子重分布

含有可移动离子的介质叫做电解质，可以为固体或液体，离子聚合物胶体就是固体电解质。与电解质接触的电导体叫电极，电极有正极和负极之分（电极必须是非常惰性的，以免与电解质发生化学反应）。正极的电势为正，负极的电势为负，正负电势梯度是由于导线的电子在电源作用下定向移动形成的。图 4-2 为在电场作用下，电解质中的离子运动过程。在电场作用下，离子在电解质中运动，阳离子向电极的负极移动，阴离子向电极的正极移动。这样就使得电解质中的各种离子发生了定向扩散，扩散的结果就是电解质中各种离子的浓度产生变化，正极处的负离子浓度高，负极处的正离子的浓度高<sup>[58]</sup>。

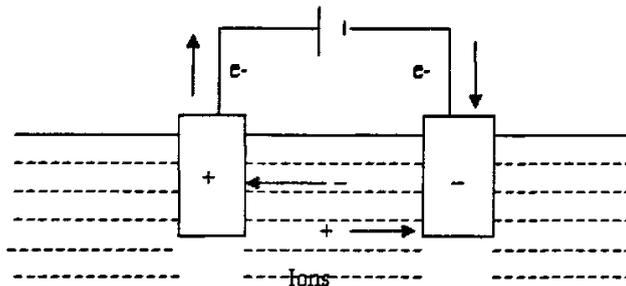


图 3-2 电场作用下的离子运动

### 3.2.3 唐南渗透

如果用水和其他小分子能透过，而大分子电解质不能透过的半透膜把容器分成两个部分，一边放大分子电解质 NaR 水溶液，另一边放 NaCl 稀溶液，平衡后发现，NaCl 在膜两边中的浓度并不相等。这种因大分子离子存在而导致小分子离子在半透膜两边分布不均匀的现象称为唐南效应或唐南平衡 (Donnan equilibrium)。它是英国科学家唐南于 1911 年发现的<sup>[58]</sup>。半透膜两边的浓度分布不均匀会产生额外的渗透压，

就是唐南渗透压力。

$$\Delta\pi = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = RT((c_{\text{in}}^+ + c_{\text{in}}^-) - (c_{\text{out}}^+ + c_{\text{out}}^-)) \quad (3-1)$$

其中  $R$  是大气常数,  $T^\alpha = T - T^Z$  是绝对温度,  $T$  为温度,  $T^Z$  是所采用温度尺度的绝对零度;  $c_{\text{in}}^+, c_{\text{in}}^-$  和  $c_{\text{out}}^+, c_{\text{out}}^-$  分别表示正负离子在膜内、外的溶液浓度,  $c^\alpha = c_{\text{in}}^\alpha - c_{\text{out}}^\alpha$ , 表示膜两侧离子浓度的增量,  $\alpha = +, -$ 。

### 3.3 电化学-力学多场耦合模型

电化学-力学多场耦合模型包含化学场的离子扩散方程, 力学的平衡方程, 化学-力学耦合关系。

#### 3.3.1 离子扩散方程

这里同样采用第二章中质量扩散的基本理论计算离子扩散问题, 但是第二章中没有包含由电势引起的扩散理论, 需要对质量扩散方程进行扩展。这里计算的是离子的扩散, 离子有不同的相, 但各种离子的质量也是守恒的。于是以  $c_\alpha$  表示  $\alpha$  相离子的浓度, 由离子扩散的质量守恒得到

$$\frac{dc_\alpha}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J_\alpha = 0 \quad (3-2)$$

跟将应力引入质量扩散方程中的方式一样, 通过电化学势将电势引入离子扩散的本构关系中。由电化学势梯度引起的离子扩散,  $\alpha$  相的离子通量可表示为

$$J_\alpha = -\frac{D_\alpha c_\alpha}{R(T - T^Z)} \cdot \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial X} \quad (3-3)$$

其中,  $J_\alpha$  为  $\alpha$  相离子的物质通量;  $R$  为气体常数;  $D_\alpha$  为  $\alpha$  相离子的扩散系数;  $\mu_0$  为参考点的电化学势; 以  $\phi_\alpha$  表示  $\alpha$  相离子的标准浓度, 定义为

$$\phi_\alpha = c_\alpha / s_\alpha \quad (3-4)$$

其中,  $s_\alpha$  为  $\alpha$  相离子的溶度,  $\alpha$  相离子的电化学势  $\mu_\alpha$  [54] 为

$$\mu_\alpha = \mu_0 + R(T - T^Z) \ln \phi_\alpha + z_\alpha F \phi \quad (3-5)$$

其中  $Z_\alpha$  为  $\alpha$  相离子的化学价,  $F$  为  $F$  常数,  $\varphi$  为电势。设温度为定值, 将式(3-5)代入式(3-3)中得到离子扩散的本构关系

$$J_\alpha = -s_\alpha D_\alpha \cdot \left\{ \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial X} + \kappa_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial X} \right\} \quad (3-6)$$

其中

$$\kappa_\alpha = \kappa_\alpha(c, T) = \phi_\alpha \frac{z_\alpha F}{R(T - T^2)} \quad (3-7)$$

为电势-化学因子。

### 3.3.2 力学方程

由虚功原理可以得到

$$\int_V \boldsymbol{\sigma} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV = \int_S \boldsymbol{t} \cdot \delta \boldsymbol{u} dS + \int_V \boldsymbol{f} \cdot \delta \boldsymbol{u} dV \quad (3-8)$$

这里  $\boldsymbol{\sigma}$  是计算点  $\boldsymbol{x}$  的应力张量,  $\delta \boldsymbol{\varepsilon}$  是虚应变张量,  $\delta \boldsymbol{u}$  是虚位移向量。对于耦合问题, 力学的本构关系应用广义虎克定律可表示为

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = C_{ijkl} (\boldsymbol{\varepsilon}_{kl} - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{kl}) \quad (3-9)$$

这里  $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$  是应力,  $C_{ijkl}$  为刚度系数,  $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}$  是总应变,  $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{kl}$  是其他场引起的应变。

### 3.3.3 化学-力学耦合

在计算离子聚合物胶体浓度差引起了渗透压力, 而渗透压力差产生应变。则浓度差引起的应变<sup>[59]</sup>为

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{kl} = g_{kl} (c - c^s) \quad (3-10)$$

其中  $c^s$  为研究体的外部环境浓度,  $c$  为研究体内的浓度。对  $N$  种物质或离子

$$c - c^s = \sum_{\alpha=1}^N (c_\alpha - c_\alpha^s) \quad (3-11)$$

其中  $g_{kl}$  为材料参数,

$$g_{kl} = a \delta_{kl} \quad (3-12)$$

$a$  为一个常数,

$$\delta_{kl} = \begin{cases} 1 & k=l \\ 0 & k \neq l \end{cases} \quad (3-13)$$

设研究体的内部浓度由  $c_0$  变化到  $c_1$ ，浓度差为

$$\Delta c = c_1 - c_0 \quad (3-14)$$

设研究体外部的环境浓度  $c^s$  不变，则由研究体的浓度变化引起的应变可表示为

$$\Delta \bar{\varepsilon}_k = g_k (\Delta \bar{\pi}_1 - \Delta \bar{\pi}_0) = g_k \left\{ (c_1 - c^s) - (c_0 - c^s) \right\} = g_k (c_1 - c_0) = g_k \Delta c \quad (3-15)$$

不考虑初始浓度差引起的初始应变，则

$$\bar{\varepsilon}_k = \Delta \bar{\varepsilon}_k = g_k \Delta c \quad (3-16)$$

把式(4-16)代入式(4-9)中，得到化力耦合问题的力学本构关系可表示为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - \bar{\varepsilon}_k) = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - g_k \Delta c) \quad (3-17)$$

方程(3-2)与(3-6)是描述电化场的，可以用来计算在电场激励下浓度重分布，从而得到胶体的浓度差。通过方程(3-8)与(3-17)，计算由浓度差引起的胶体应变应力，从而可以得到胶体的膨胀与收缩现象。本文结合解析方法与有限元法对这种现象进行了计算。

### 3.4 数值计算方法

#### 3.4.1 解析法求解电场作用下稳态时离子扩散

将式(3-6)代入式(3-2)就得到电势作用下的离子扩散方程

$$\frac{dc_a}{dt} - \frac{\partial}{\partial X} \cdot sD \cdot \left\{ \frac{\partial \phi_a}{\partial X} + \kappa_a \frac{\partial \varphi}{\partial X} \right\} = 0 \quad (3-18)$$

当离子扩散达到稳态即

$$\frac{dc_a}{dt} = 0 \quad (3-19)$$

且代入(3-7)则扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial X} \cdot \left\{ \frac{\partial \phi_a}{\partial X} + \phi_a \frac{z_a F}{R(T - T^z)} \frac{\partial \varphi}{\partial X} \right\} = 0 \quad (3-20)$$

对于  $p, q$  为未知数， $k$  为定值的方程

$$\frac{\partial}{\partial X} \cdot \left\{ \frac{\partial p}{\partial X} + pk \frac{\partial q}{\partial X} \right\} = 0 \quad (3-21)$$

由 Liu<sup>[60]</sup>计算得到的解析解为

$$p = p^0 \exp(-kq) \quad (3-22)$$

其中  $p^0$  为初值。同样类推式(3-20)解析解

$$\phi_a = \phi_a^0 \exp\left(-\frac{z_a F}{R(T - T^Z)} \varphi\right) \quad (3-23)$$

将式(3-23)代入式(3-20)中，等式(3-20)成立，于是把式(3-23)作为式(3-20)的解析解是成立的。

### 3.4.2 有限元法求解胶体变形

将耦合的力学本构关系(3-17)代入式(3-8)中得到

$$\int_V \delta \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{C} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{g} \Delta c) dV = \int_S \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{t} dS + \int_V \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{f} dV \quad (3-24)$$

对基本变量  $\mathbf{u}$  进行插值

$$\mathbf{u} = \mathbf{N}^N \mathbf{u}^N$$

则

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{B}^N \mathbf{u}^N$$

其中  $\mathbf{B}$  为应变矩阵，代入式(3-24)中整理得到有限元方程

$$\int_V \mathbf{B}^N \mathbf{C} \mathbf{B}^M dV \cdot \mathbf{u}^N = \int_S \mathbf{N}^N \mathbf{t} dS + \int_V \mathbf{N}^N \mathbf{f} dV + \int_V \mathbf{B}^N \mathbf{C} \mathbf{g} \Delta c dV \quad (3-25)$$

### 3.5 数值算例

例 1 如图 3-1 所示， $4 \times 10(\text{mm})^2$  胶体固定在  $50 \times 50(\text{mm})^2$  的 NaCl 溶液中。溶液中各离子的浓度恒为  $1\text{mM}$ ，凝胶体内固定离子  $c_a^- = 5\text{mM}$ ，自由离子的初始浓度为  $c_{Na^+} = 5.193\text{mM}$ ， $c_{Cl^-} = 0.193\text{mM}$ 。当溶液施加左边  $-100\text{mV}$ ，右边  $+100\text{mV}$  电流后，凝胶体内自由离子发生移动。其中参数  $F = 96\text{C/mM}$ ， $R = 8.31 \times 10^{-3} \text{J/mM}$ ， $T - T^Z = 293\text{K}$ ， $s = 1\text{mM} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1/2}$ ，则  $\kappa_a \approx 39z_a \phi_a$ 。图 3-2 为  $y = 0.025\text{m}$  处沿 X 方

向的电场分布。通过电-化耦合方程计算得到施加电压后离子重分布。当离子重分布达到稳定时，由式(3-23)可得到

$$\phi_a = \phi_a^0 \exp(-39z_a\varphi) \quad (3-26)$$

由于  $s=1$ ，则

$$c_a = c_a^0 \exp(-39z_a\varphi) \quad (3-27)$$

图 3-3 分别为  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  在  $y = 0.025\text{m}$  处沿 X 方向的浓度分布，虚线为初始浓度分布，实线为稳态浓度分布。从图 3-3 可见当施加电压后，正离子向负极移动，而负离子向正极移动，于是负极方向  $\text{Na}^+$  离子浓度变大，正极方向  $\text{Cl}^-$  离子浓度变大，这与 3.4.2 节中的电场作用下的离子重分布现象一致。总的浓度在负极处增加，在正极处减少。

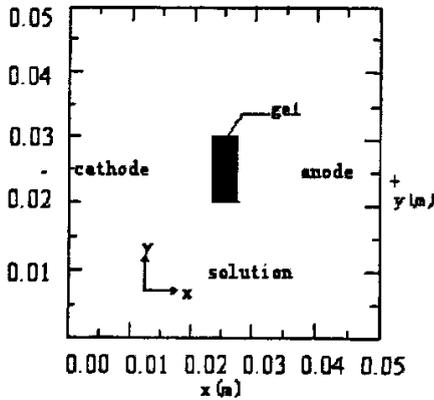


图 3-1 NaCl 溶液中的离子胶体

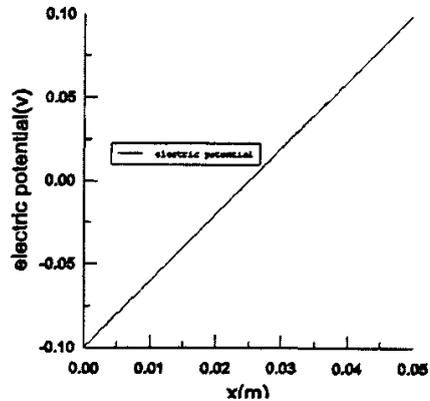


图 3-2 电场分布

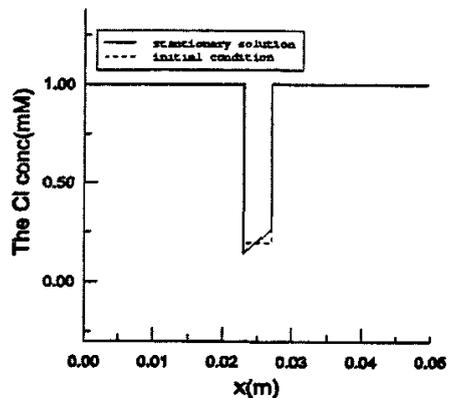
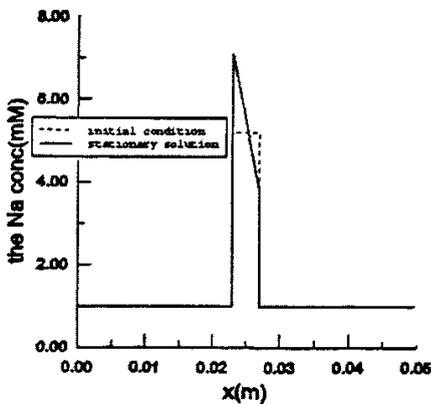


图 3-3 离子的浓度分布

应用电化学-力学耦合模型计算离子膨胀，取  $a = 0.1\text{mM}^{-1}$ ，弹性模量

$E = 2 \times 10^9 p_a$ ，泊松比  $\nu = 0.3$ ，并采用有限元法计算。力学边界条件为：凝胶体底部 ( $y = 0.020\text{m}$ ) 处  $y$  方向固定，而在底部的中点 ( $y = 0.020\text{m}, x = 0.025\text{m}$ ) 处  $x$  方向也固定，这样的约束便于胶体能自由的变形，使得胶体的应力为零。溶液的离子浓度

$$c^s = c_{Na^+}^s + c_{Cl^-}^s = 2\text{mM} = \text{const} \quad (3-28)$$

由图 3-3 可得到初始胶体内的浓度

$$c_0 = 5.386\text{mM} \quad (3-29)$$

施加电压后，左边界浓度为

$$c = (c_{Na^+} + c_{Cl^-})_{x=0.023} = 7.23\text{mM} \quad (3-30)$$

右边界浓度为

$$c = (c_{Na^+} + c_{Cl^-})_{x=0.027} = 4.06\text{mM} \quad (3-31)$$

由于是自由膨胀，则由式(3-16)可计算由浓度变化引起以  $x$  为变量的凝胶体的应变

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = g_{ij}(c_1 - c_0) = g_{ij} \left( 7.23 + \frac{4.06 - 7.23}{l_g}(x - x_0) - 5.386 \right) \quad (3-32)$$

其中  $l_g = 0.004\text{m}$  为凝胶体的长度， $x_0 = 0.023\text{m}$  为凝胶体右边界的  $x$  坐标，可以主应变的理论值

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0.184 - 79.3 \times (x - 0.023) \quad (3-33)$$

从式(3-33)中可知，胶体的左边界应变为正，即膨胀，而右边界应变为负，即收缩。

将凝胶体划分 1000 个单元，采用有限元方程(3-25)计算。图 3-4 为程序计算得到的变形情况（左图为未变形胶体，右图为变形胶体）。从图中可知，胶体的负极膨胀，正极收缩，使梁向正极方向弯曲，这与式(3-33)的理论分析一致，可见程序的可靠性。这种变形趋势与实验<sup>[59]</sup>相一致，可见离子聚合物胶体确实存在着电化学-力学的耦合行为，并且可以应用有限元方法进行数值模拟。

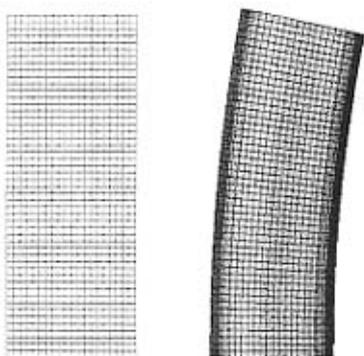


图 3-4 左图为未变形胶体，右图为变形胶

例 2 考虑一个内径为  $5 \times 10^{-4} \text{m}$ ，外径为  $1 \times 10^{-3} \text{m}$  离子聚合物胶体圆环，固定在 NaCl 溶液中。溶液中各离子的浓度恒为  $1 \text{mM}$ ，凝胶体内固定离子  $c_A^- = 5 \text{mM}$ ，自由离子的初始浓度为  $c_{Na^+} = 5.2 \text{mM}$ ， $c_{Cl^-} = 0.2 \text{mM}$ ，则初始胶体的浓度为  $c_0 = 5.4 \text{mM}$ 。所采用各种系数与例 1 一致，于是离子重分布的解析解也是  $c_a = c_a^0 \exp(-39z_a \varphi)$ 。施加环内  $-10 \text{mV}$ ，环外  $+10 \text{mV}$  电场作用，圆环中自由离子发生重分布。图 3-5 分别为  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  沿圆环半径  $r$  (其中  $r=0$  为内环) 方向的浓度重分布，计算得到内环浓度

$$c = (c_{Na^+} + c_{Cl^-})_{r=0} = 7.82 \text{mM} \quad (3-34)$$

外环浓度

$$c = (c_{Na^+} + c_{Cl^-})_{r=0.5 \text{mm}} = 3.82 \text{mM} \quad (3-35)$$

可见负极方向  $\text{Na}^+$  离子浓度变大，正极方向  $\text{Cl}^-$  离子浓度变大，而总的浓度在负极处增加，在正极处减少。

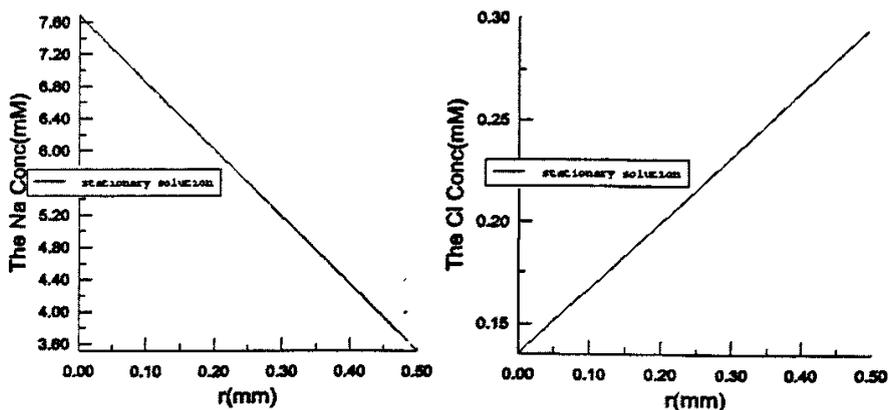


图 3-5 离子的浓度分布

取  $a = 0.1 \text{mM}^{-1}$ ，胶体的力学边界条件为  $r = 0.25 \text{mm}$  即圆环的中心环固定，采用

有限元法计算。图 3-6 分别为未变形与电场作用后变形的圆环。从变形中可以看到，内环附近的单元变长，说明内环附近的胶体发生膨胀，使得圆环的内径变小。外环附近的单元明显变短，说明外环附近的胶体发生了明显的收缩，外径也变小了。由于内环施加负极，外环施加正极，这样就是胶体的负极膨胀，正极收缩，这与例 1 的结果相一致。图 3-7 为沿圆环半径  $r$  方向的空间位移的距离。从图 3-7 可以得到圆环中心环位置( $r = 0.25\text{mm}$ )的位移比较小，距离这个中心环越远位移的绝对值越大。图 3-8 为沿圆环半径  $r$  方向的米赛斯应力分布。

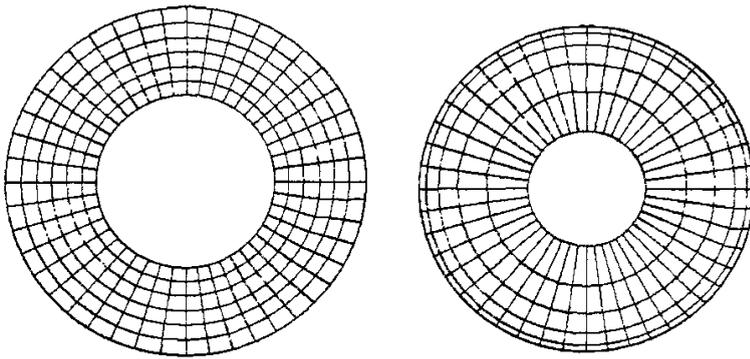


图 3-6 左图为未变形胶体，右图为变形胶体

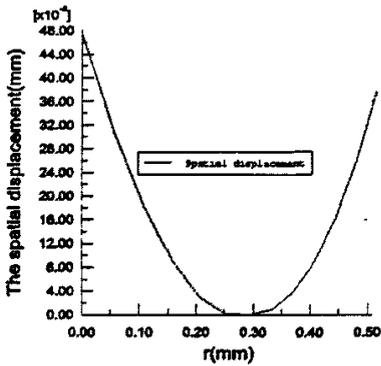


图 3-7 空间位移的距离

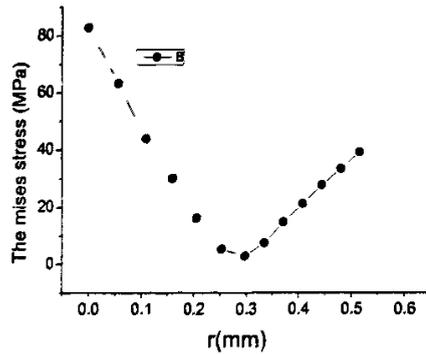


图 3-8 米赛斯应力

### 3.6 本章小结

本文采用电学-力学耦合的数学模型描述离子聚合物胶体的物理现象，模型包括描述化学场的质量扩散方程与力学平衡方程。计算结果显示，胶体内存在固定离子与自由离子，在电场作用下，自由离子产生定向流动，正离子向负极移动，而负离子向正极移动。这样就产生胶体内正离子浓度在负极处比在正极处大，而负离子浓度在负极处比在正极处小。而离子聚合物胶体具有独特结构即胶体内含有固定离

子，这样在电场作用下，产生移动的正负离子的数目不等。当离子聚合物胶体内固定离子为负离子时，产生移动的正离子要比负离子多。在负极处增加的正离子浓度要比在正极处增加的负离子浓度多，而在负极处减少的负离子浓度却要比在正极处减少的正离子少。这样总的浓度是在负极处增加，在正极处减少，形成总的浓度差。于是就使得胶体在负极处膨胀，而在正极处收缩。这一变形趋势与实验相一致<sup>[59]</sup>。这表明，离子聚合物胶体确实存在着电化学-力学的耦合行为，并且能应用有限元方法进行数值模拟。在忽略电场和温度影响的情况下，离子的重分布和固体的变形均与化学-力学的边界条件有关，通过施加不同的边界扩散条件和边界位移约束条件，可以得到不同的离子分布和变形形式。

## 第4章 化学-力学耦合理论与数值计算

### 4.1 引言

第二章主要介绍了物理化学的方法，考察由应力场等引起的质量或离子扩散问题，最后预测质量或离子的分布状况，而第三章主要考虑在物理化学作用下作为基体的固相的力学性能。由于它们都涉及到了离子的变化，必然存在一定的联系，于是将两者联系起来便产生了力学-化学完全耦合理论。

本章探索了这一力学-化学耦合理论和有限元数值模拟，利用包含力学-化学耦合关系的离子扩散控制方程、包含化学-力学耦合关系的静力学平衡方程和其他方程进行一系列合理的简化，推导出力-化学耦合的等效积分形式，根据等效积分形式进行有限元数值计算。计算了几个典型的算例，结果表明力和化学可以耦合，并且能够相互影响。

### 4.2 化学-力学耦合问题的基本方程

#### 4.2.1 力学平衡方程及边界条件

力学平衡方程

$$\sigma_{ij,j} + f_i = 0 \quad (4-1)$$

力的边界条件

$$\sigma_{ij}n_j - t_i = 0 \quad (4-2)$$

其中  $\sigma_{ij}$  表示应力， $f_i$  是体力密度， $t_i$  是施加的表面力， $n_j$  是所研究区域表面的单位外法线。

#### 4.2.2 化学场的控制方程

由第二章的推导可知质量扩散方程

$$\frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J = 0 \quad (4-3)$$

扩散的边界条件

$$q = -n \cdot J \quad (4-4)$$

其中  $c$  表示与参考点的浓度增量； $J$  为单位时间内通过单位截面的物质通量，是个矢量； $q$  通过表面上的物质通量。

### 4.2.3 力学-化学耦合的力学场本构关系

由第三章中式(3-17)可知包含化学-力学耦合关系的本构关系

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \bar{\varepsilon}_{kl}) = C_{ijkl} \{ \varepsilon_{kl} - g_{kl}(c - c^s) \} \quad (4-5)$$

对于各向同性的材料，本构关系可以写为

$$\sigma_{ij} = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon_{ij} - a \frac{E}{(1-2\nu)} (c - c^s) \delta_{ij} \quad (4-6)$$

### 4.2.4 力学-化学耦合的化学场本构关系

对第二章中质量扩散的本构关系式(2-10)进行简化。不考虑温度梯度，以及设温度为恒定的，且设扩散系数与应力因子都为常数，离子扩散的本构关系可写为

$$J = -sD \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial X} + \kappa_p \frac{\partial P}{\partial X} \right) \quad (4-7)$$

其中  $s$  为溶度； $D$  为扩散系数； $P = -\frac{\text{tr}(\sigma)}{3} = -\frac{\sigma_{kk}}{3}$  为等效压力。假设材料为各向同性，可以得到

$$P = -\frac{\text{tr}(\sigma)}{3} = -\frac{\sigma_{kk}}{3} = -\frac{1}{3} \left[ \frac{3\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} + \frac{E}{(1+\nu)} \right] \varepsilon_{ii} \quad (4-8)$$

把  $P$  代入(4-7)式中且代入  $c = s\phi$  得到本构关系

$$J = -sD \cdot \frac{\partial \phi}{\partial X} + sD \cdot \kappa_p \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\partial \text{tr} \varepsilon}{\partial X} \quad (4-9)$$

分别取

$$F = -sD \quad (4-10)$$

$$G = sD \cdot \kappa_p \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4-11)$$

则

$$J = F \frac{\partial \phi}{\partial X} + G \frac{\partial \text{tr} \varepsilon}{\partial X} \quad (4-12)$$

### 4.3 有限元方程

采用伽辽金法推导化学-力学耦合基本方程的等效积分弱形式，最后对基本变量插值建立化学-力学耦合的有限元方程。

#### 4.3.1 等效积分弱形式

对于力学基本方程式(4-1)和式(4-2)，权函数分别取为真实位移的变分  $\delta u_i$  及其边界值(取负值)。于是可以得到方程(4-1)与(4-2)的等效积分<sup>[61]</sup>

$$\int_V \delta u_i (\sigma_{ij,j} + f_i) dV - \int_S \delta u_i (\sigma_{ij} - t_i) n_j dS = 0 \quad (4-13)$$

由于协调条件

$$\frac{1}{2}(\delta u_{i,j} + \delta u_{j,i}) = \delta \varepsilon_{ij} \quad (4-14)$$

则

$$\begin{aligned} \int_V \delta u_i \sigma_{ij,j} dV &= - \int_V \frac{1}{2} (\delta u_{i,j} + \delta u_{j,i}) \sigma_{ij} dV + \int_V u_i \sigma_{ij} n_j dS \\ &= - \int_V \delta \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} dV + \int_S \delta u_i \sigma_{ij} n_j dS \end{aligned} \quad (4-15)$$

将式(4-15)代入式(4-13)，得到力学方程积分弱形式

$$\int_V (-\delta \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} + \delta u_i f_i) dV + \int_S \delta u_i t_i dS = 0 \quad (4-16)$$

写成矩阵形式，则

$$\int_V \sigma : \delta \varepsilon dV = \int_S t \cdot \delta u dS + \int_V f \cdot \delta u dV \quad (4-17)$$

将包含化学因素的力学本构关系式(4-5)代入式(4-17)中得到

$$\int_V \delta \varepsilon \cdot C (\varepsilon - g s \phi + g c^s) dV = \int_S \delta u \cdot t dS + \int_V \delta u \cdot f dV \quad (4-18)$$

不考虑体力或加速度作用即

$$f_i = 0 \quad (4-19)$$

则

$$\int_V \delta \varepsilon \cdot C (\varepsilon - g s \phi + g c^s) dV - \int_S \delta u \cdot t dS = 0 \quad (4-20)$$

对于化学场的基本方程式(4-3)与式(4-4)，权函数分别取为基本变量的变分  $\delta \phi$  及

其边界值(取负值),则可以得到

$$\int_V \delta \phi \left( \frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J \right) dV - \int_S \delta \phi (q + n \cdot J) dS = 0 \quad (4-21)$$

应用分布积分可得

$$\int_V \left[ \delta \phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial X} (\delta \phi \cdot J) - J \cdot \frac{\partial \delta \phi}{\partial X} \right] dV - \int_S \delta \phi (q + n \cdot J) dS = 0 \quad (5-22)$$

应用散度定理可得到

$$\begin{aligned} & \int_V \left[ \delta \phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) - J \cdot \frac{\partial \delta \phi}{\partial X} \right] dV + \int_S (\delta \phi n \cdot J) dS - \int_S \delta \phi (q + n \cdot J) dS \\ & = \int_V \left[ \delta \phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) - J \cdot \frac{\partial \delta \phi}{\partial X} \right] dV - \int_S \delta \phi q dS = 0 \end{aligned} \quad (4-23)$$

将化学场的本构关系式(4-12)及  $c = s\phi$  代入式(4-23)中得到

$$\int_V \left[ \delta \phi s \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) - \frac{\partial \delta \phi}{\partial X} \cdot F \frac{\partial \phi}{\partial X} - \frac{\partial \delta \phi}{\partial X} \cdot G \frac{\partial \text{tr} \varepsilon}{\partial X} \right] dV - \int_S (\delta \phi q) dS = 0 \quad (4-24)$$

### 4.3.2 有限元离散及时间积分

对虚位移取插值

$$\delta u = N_u^N \delta u^N \quad (4-25)$$

则相应的虚应变

$$\delta \varepsilon = B_u^N \delta u^N \quad (4-26)$$

由于

$$\text{tr} \varepsilon = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \quad (4-27)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{\partial \operatorname{tr} \varepsilon}{\partial \mathbf{X}} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \operatorname{tr} \varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{M} \mathbf{N}_u^N \cdot \mathbf{u}^N = \mathbf{Z}_u^N \cdot \mathbf{u}^N \end{aligned} \quad (4-28)$$

于是方程(4-20)可以写成离散形式

$$\delta \mathbf{u}^N \left\{ \int_V \mathbf{B}_u^N \cdot \mathbf{C}(\varepsilon - g s \phi + g \mathbf{c}^s) dV - \int_S \mathbf{N}_u^N \cdot t dS = 0 \right\} \quad (4-29)$$

由于  $\delta \mathbf{u}^N$  是任意的, 可得到

$$\mathbf{I}_u = \int_V \mathbf{B}_u^N \cdot \mathbf{C}(\varepsilon - g s \phi + g \mathbf{c}^s) dV - \int_S \mathbf{N}_u^N \cdot t dS = 0 \quad (4-30)$$

对虚标准浓度取插值

$$\delta \phi = \mathbf{N}_\phi^N \delta \phi^N \quad (4-31)$$

相应的虚标准浓度梯度

$$\frac{\partial \delta \phi}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{B}_\phi^N \delta \phi^N \quad (4-32)$$

于是方程(4-24)可以写成离散形式

$$\delta \phi^N \left\{ \int_V \left[ \mathbf{N}_\phi^N s \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{F} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{X}} - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{G} \frac{\partial \operatorname{tr} \varepsilon}{\partial \mathbf{X}} \right] dV - \int_S (\mathbf{N}_\phi^N q) dS = 0 \right\} \quad (4-33)$$

由于  $\delta \phi^N$  是任意的, 可得到

$$\mathbf{I}_\phi = \int_V \left[ \mathbf{N}_\phi^N s \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{F} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{X}} - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{G} \frac{\partial \operatorname{tr} \varepsilon}{\partial \mathbf{X}} \right] dV - \int_S (\mathbf{N}_\phi^N q) dS = 0 \quad (4-34)$$

对于时间微分问题, 采用向后欧拉法求解, 于是得到  $t + \Delta t$  时刻的积分方程

$$\mathbf{I}_\phi = \int_V \left[ \mathbf{N}_\phi^N s \cdot \left( \frac{\phi - \phi_t}{\Delta t} \right) - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{F} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{X}} - \mathbf{B}_\phi^N \cdot \mathbf{G} \frac{\partial \operatorname{tr} \varepsilon}{\partial \mathbf{X}} \right] dV - \int_S (\mathbf{N}_\phi^N q) dS = 0 \quad (4-35)$$

分别对式(4-30)与式(4-35)关于基本变量的微分, 即可以得到  $t + \Delta t$  时刻的刚度矩阵。这里所有系数均取为常数, 于是

$$\mathbf{K}_{uu} = \frac{\partial I_u}{\partial \mathbf{u}^M} = \int_V \mathbf{B}_u^N \mathbf{C} \mathbf{B}_u^M dV \quad (4-36)$$

$$\mathbf{K}_{u\phi} = \frac{\partial I_u}{\partial \phi^M} = - \int_V \mathbf{B}_u^N \mathbf{C} g s \mathbf{N}_\phi^M dV \quad (4-37)$$

$$\mathbf{K}_{\phi u} = \frac{\partial I_\phi}{\partial \mathbf{u}^M} = \int_V -\mathbf{B}_\phi^N \mathbf{G} \mathbf{Z}_u^M dV \quad (4-38)$$

$$\mathbf{K}_{\phi\phi} = \frac{\partial I_\phi}{\partial \phi^M} = \frac{1}{\Delta t} \int_V \mathbf{N}_\phi^N s \mathbf{N}_u^M dV - \int_V \mathbf{B}_\phi^N \mathbf{F} \mathbf{B}_\phi^M dV \quad (4-39)$$

整理得到计算矩阵公式

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{uu}^N & \mathbf{K}_{u\phi}^N \\ \mathbf{K}_{\phi u}^N & \mathbf{K}_{\phi\phi}^N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{u}}^N \\ \bar{\phi}^N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\mathbf{I}_u \\ -\mathbf{I}_\phi \end{bmatrix} \quad (4-40)$$

迭代公式为

$$\begin{bmatrix} \mathbf{u}_{i+\Delta t, j+1}^N \\ \phi_{i+\Delta t, j+1}^N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{i+\Delta t, j}^N \\ \phi_{i+\Delta t, j}^N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{u}}^N \\ \bar{\phi}^N \end{bmatrix} \quad (4-41)$$

## 4.4 力学-化学耦合等参单元

为了实现有限元方程，在 ABAQUS 软件中开发用户单元子程序，编制平面八节点力学-化学耦合等参单元。

### 4.4.1 雅可比矩阵

不同单元类型所需要的插值矩阵也不一样，于是雅可比矩阵也有所不同。这里给出计算需要的平面八节点单元雅可比矩阵。通过计算可得

$$\mathbf{u} = \begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} = \mathbf{N}_u^8 \cdot \mathbf{u}^8 = \begin{bmatrix} N_1 & 0 & \cdots & N_8 & 0 \\ 0 & N_1 & \cdots & 0 & N_8 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_1 \\ v_1 \\ \vdots \\ u_8 \\ v_8 \end{Bmatrix} \quad (4-42)$$

$$\phi = N_u^s \cdot \varphi^s = [N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_7 \quad N_8] \begin{Bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{Bmatrix} \quad (4-43)$$

$$B_u^s = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 & 0 & \dots & N_8 & 0 \\ 0 & N_1 & \dots & 0 & N_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & \dots & 0 & \frac{\partial N_8}{\partial y} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_1}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (4-44)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial X} = B_u^s \varphi^s = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\partial N_2}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial x} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_2}{\partial y} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial y} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{Bmatrix} \quad (4-45)$$

$$Z_u^s = MN_u^s = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 N_1}{\partial x \partial y} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 N_1}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 N_1}{\partial y^2} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 N_8}{\partial y^2} \end{bmatrix} \quad (4-46)$$

各个系数矩阵为

$$g = \begin{bmatrix} a \\ a \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4-47)$$

$$C = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{1-\nu} & 0 \\ \frac{\nu}{1-\nu} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix} \quad (4-48)$$

代入刚度方程(4-36)、(4-37)、(4-38)、(4-39)中, 可得

$$K_{uv} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \frac{\partial N_1}{\partial y} \\ \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \frac{\partial N_1}{\partial x} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial N_8}{\partial x} & \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial N_8}{\partial x} & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \frac{\partial N_8}{\partial y} \\ \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial N_8}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial y} & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \frac{\partial N_8}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (4-49)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & \dots & 0 & \frac{\partial N_8}{\partial y} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_1}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \end{bmatrix}$$

$$K_{uv} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & \dots & 0 & \frac{\partial N_8}{\partial y} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_1}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \end{bmatrix}^T \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4-50)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{1-\nu} & 0 \\ \frac{\nu}{1-\nu} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ a \\ 0 \end{bmatrix} s [N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_7 \quad N_8]$$

$$K_{uv} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\partial N_2}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial x} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_2}{\partial y} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial y} \end{bmatrix}^T s D K_P \frac{E}{3(1-2\nu)} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 N_1}{\partial x \partial y} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 N_1}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 N_1}{\partial y^2} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 N_8}{\partial y^2} \end{bmatrix} \quad (4-51)$$

$$K_{uv} = \frac{s}{\Delta t} [N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_7 \quad N_8]^T [N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_7 \quad N_8] + \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\partial N_2}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial x} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_2}{\partial y} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial y} \end{bmatrix}^T s D \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\partial N_2}{\partial x} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial x} & \frac{\partial N_8}{\partial x} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_2}{\partial y} & \dots & \frac{\partial N_7}{\partial y} & \frac{\partial N_8}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (4-52)$$

### 4.4.2 等参变换

由于耦合项中包含着插值函数的二阶导数，于是需要对等参变换进行扩展，推导二阶变换。由于平面八节点单元雅可比矩阵为<sup>[61]</sup>

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial \xi} & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_1}{\partial \eta} & \dots & \frac{\partial N_8}{\partial \eta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 & y_1 \\ \vdots & \vdots \\ x_8 & y_8 \end{Bmatrix} \quad (4-53)$$

则

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \end{Bmatrix} = \mathbf{h}^{-1} \begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \end{Bmatrix} \quad (4-54)$$

对于二阶的变换，由于

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi^2} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \left( \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \left( \frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 N_i}{\partial x \partial y} \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ &+ \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \left( \frac{\partial y}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (4-55)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi \partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \cdot \left( \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \left( \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) \frac{\partial^2 N_i}{\partial x \partial y} \\ &+ \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} \end{aligned} \quad (4-56)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 N_i}{\partial \eta^2} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \cdot \left( \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right) = \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \left( \frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 N_i}{\partial x \partial y} \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ &+ \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \left( \frac{\partial y}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} \end{aligned} \quad (4-57)$$

整理可得

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial \eta^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \eta^2} - \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 & 2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \left( \frac{\partial y}{\partial \xi} \right)^2 \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \left( \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) & \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ \left( \frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 & 2 \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} & \left( \frac{\partial y}{\partial \eta} \right)^2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \end{Bmatrix} \quad (4-58)$$

令

$$\begin{cases} A \\ B \\ C \end{cases} = \begin{cases} \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial \eta^2} - \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \eta^2} - \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} \end{cases} \quad (4-60)$$

则计算可得到二阶变换

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \end{cases} = \begin{cases} \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2 A + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 C - 2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} B}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2} \\ \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi} + \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta}\right) B - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} A - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} C}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2} \\ \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2 A + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 C - 2 \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} B}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2} \end{cases} \quad (4-61)$$

其中

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial \xi^2} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial \xi^2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_8 \end{Bmatrix} \quad (4-62)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial \xi^2} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial \xi^2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_8 \end{Bmatrix} \quad (4-63)$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial \xi \partial \eta} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial \xi \partial \eta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_8 \end{Bmatrix} \quad (4-64)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial \xi \partial \eta} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial \xi \partial \eta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_8 \end{Bmatrix} \quad (4-65)$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \eta^2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_1}{\partial \eta^2} & \dots & \frac{\partial^2 N_8}{\partial \eta^2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_8 \end{Bmatrix} \quad (4-66)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} = \left[ \frac{\partial^2 N_1}{\partial \eta^2} \quad \dots \quad \frac{\partial^2 N_8}{\partial \eta^2} \right] \begin{Bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_8 \end{Bmatrix} \quad (4-67)$$

### 4.5 数值算例

例 1 如图 4-1 所示,  $2 \times 10(\text{mm})^2$  的聚合物长板 ABCD, AD 边固定, CD 边固定, BC 边与溶液接触。扩散物质在溶液中的初始浓度和在聚合物中的初始浓度均为 250mM, 各种材料参数见表 4-1。当溶液中的扩散物质浓度突然增加到 300mM, 聚合物的位移以及扩散物质在聚合物中的浓度分布均会发生变化。应用所编制 ABAQUS 用户单元子程序进行计算。取 AD 边的中点为 E, BC 边的中点为 F。图 4-2 为 B、F、C 三点处的 X 方向位移随时间变化曲线, 图 4-3 为 B、F、C 三点处的 Y 方向位移随时间变化曲线, 图 4-4 为 B、F、C 点处的浓度变化曲线, 图 4-5 为 A、E、D 点处的浓度变化曲线, 图 4-6 为不同时刻沿 EF 线的 X 方向位移曲线, 图 4-7 为不同时刻沿 EF 线的浓度曲线。

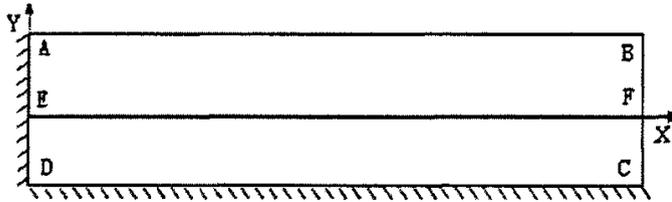


图 4-1 聚合物方板

表 4-1 材料参数

$E$	$\nu$	$a$	$s$	$D$	$K_p$
$2 \times 10^5 \text{ Pa}$	0.3	$0.1 \text{ mM}^{-1}$	$1 \text{ mM mm N}^{-1/2}$	$3.6 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$	$0.01 \text{ mm N}^{-1/2}$

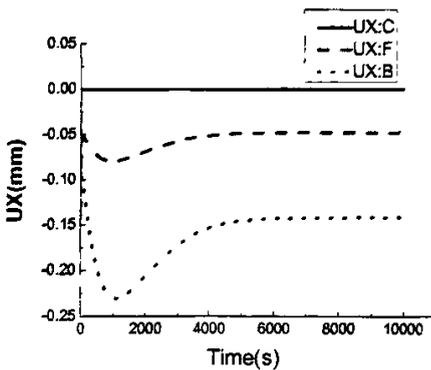


图 4-2 B、F、C 点处的 X 方向位移

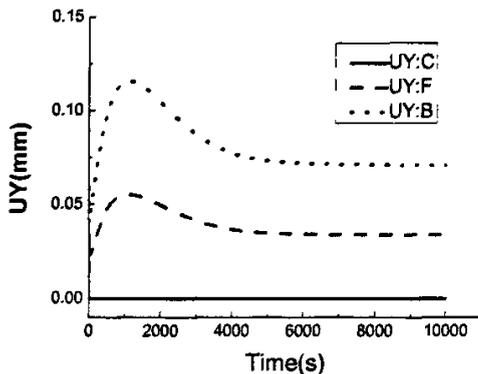


图 4-3 B、F、C 点处的 Y 方向位移

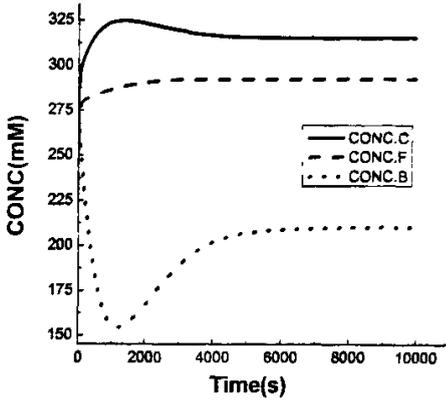


图 4-4 B、F、C 点处的浓度

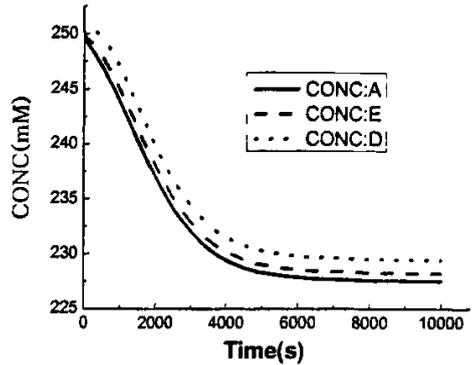


图 4-5 A、E、D 点处的浓度

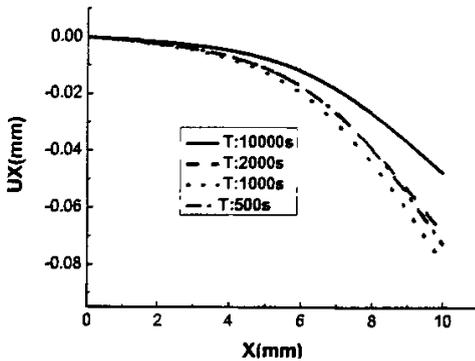


图 4-6 沿 EF 线的 X 方向位移曲线

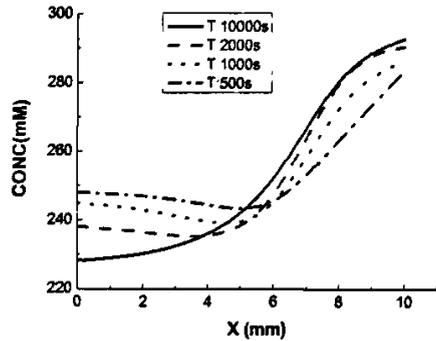


图 4-7 沿 EF 线的浓度曲线

从图 4-2、图 4-3 中可见，位移在作用力加载初期变化很快，特别是在零时刻发生了突变，而后期变化缓慢，最终趋于一个定值。这是由于化学-力学耦合理论采用静力平衡方程，零时刻的位移变化是由静力平衡方程计算得到的。但是随着时间的变化，位移依然有所变化，这是化学-力学相互耦合的结果。从图 4-4、图 4-5 中可见，浓度在作用力加载初期变化也很快，而不同点处的浓度变化趋势不同，特别是与溶液接触面 BC 处的浓度变化：C 点的浓度是先增大，然后逐渐减少，趋于一个定值；F 点处的浓度是不断增大趋于定值；B 点处的浓度是先减小，然后逐渐增大，趋于一个定值；平衡时，BC 边浓度分布也不相同，浓度由 B 点到 C 点逐渐增大。AD 边的浓度变化趋势基本相一致，都是逐渐减小，但平衡时依然存在浓度梯度。从而可以得到，浓度边界与力学边界都会影响浓度的分布，浓度边界条件不同的 AD 面与 BC 面浓度变化就不同，B、C 点处的力学边界条件不一样，浓度分布也就不同。从图 4-6 可见，平衡时位移最小，从图 4-7 可见，平衡时沿 EF 方向的浓度梯度最大。于是可以得到，在力学-化学耦合体系中，浓度的扩散趋势不再是由高浓度的地方流向浓度低的地方，当浓度扩散达到平衡时，各点处的浓度不是相同的。这与由第 2 章的应力引起的质量扩散相一致。在第 2 章中的应力引起质量扩散理论中，质量扩散是由总的电势引起的，最终平衡时浓度也不是相等的。

例 2 如图 4-8 所示,  $4 \times 4(\text{mm})^2$  的聚合物方板 ABCD(E、F 分别为 AD 与 BC 的中点), CD 边固定, AD 边与溶液接触, 扩散物质在溶液中的初始浓度和在聚合物中的初始浓度均为  $250\text{mM}$ , 各种材料参数见表 4-1。当 BF 边受到均匀力  $10000\text{Pa}$  作用时, 聚合物的位移以及扩散物质在聚合物中的浓度分布同样也会发生变化。图 4-9 为 C、F、B 三点处 X 方向位移变化曲线, 图 4-10 为 C、F、B 三点处 Y 方向位移变化, 图 4-11 为 A、E、D 三点处 X 方向位移变化曲线, 图 4-12 为 A、D、E 三点处 Y 方向位移变化曲线, 图 4-13 为 C、F、B 三点处浓度变化曲线, 图 4-14 为 A、E、D 三点处的浓度变化曲线, 图 4-15 为不同时刻沿 EF 线的 X 方向位移曲线, 图 4-16 为不同时刻沿 EF 线的浓度曲线。图 4-17 为不同时刻沿 CB 线的浓度曲线, 图 4-18 为不同时刻沿 DA 线的浓度曲线。

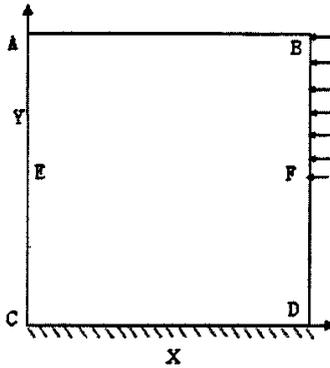


图 4-8 聚合物方板

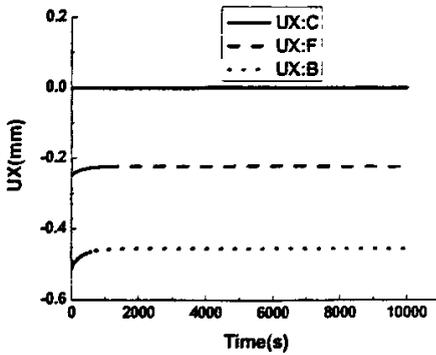


图 4-9 B、F、C 点处的 X 方向位移

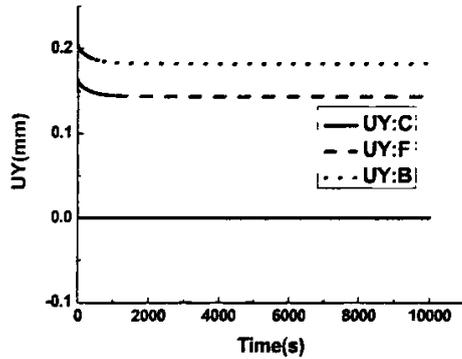


图 4-10 B、F、C 点处的 Y 方向位移

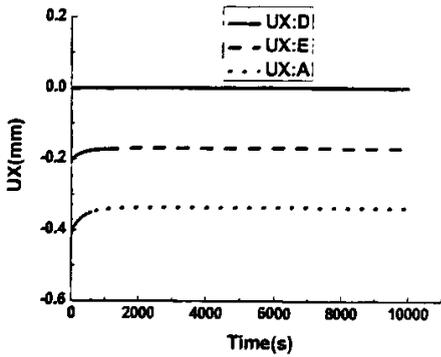


图 4-11 A、E、D 点处的 X 方向位移

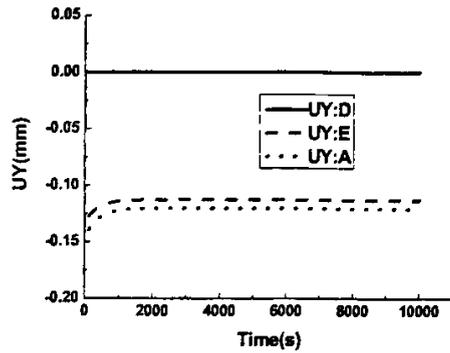


图 4-12 A、E、D 点处的 Y 方向位移

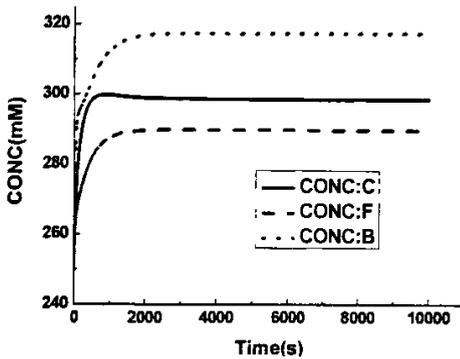


图 4-13 B、F、C 点处的浓度

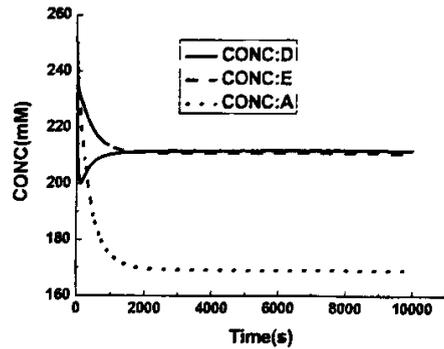


图 4-14 A、E、D 点处的浓度

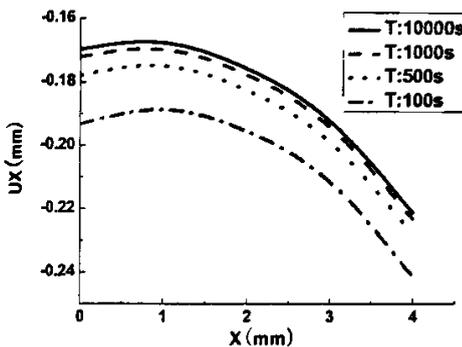


图 4-15 沿 EF 线的 X 方向位移曲线

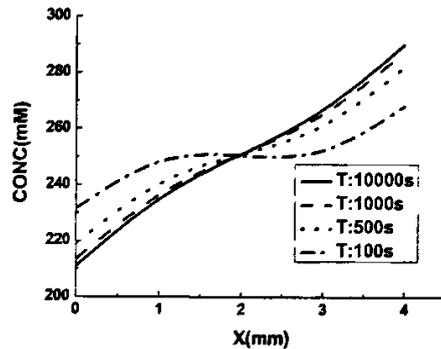


图 4-16 沿 EF 线的浓度曲线

从图 4-9、4-10、4-11、4-12 中可见，聚合物在载荷施加初始时刻发生比较大的位移，而随后位移逐渐减小，趋于一个定值。这说明由于化学的耦合作用，使固体本身的有效性能发生了改变，即在相同力作用下，扩散物质的扩散使得固体更不容易变形。从图 4-13 与图 4-14 中可见，力学的作用同样使得扩散物质的浓度发生改变即质量重分布，力的作用面——BC 面的浓度是逐渐增加，而溶液的接触面——AD 面的浓度是逐渐减少的。这说明力学的作用可以使物质发生扩散。力的作用不能使物体的质量发生改变，研究体内是满足质量守恒的，于是力产生的质量扩散只能使物体内的质量发生重分布，某个地方浓度增大了，必然另一个地方浓度减小。图 4-13 与图 4-14 中的浓度分布的不同证实了这点，从另一方面也反证了力的作用产生

的质量扩散确实是符合质量守恒的。从图 4-15 与图 4-16 中可见，在整个的力学-化学耦合过程，聚合物的位移都是逐渐减小，而扩散物质的浓度梯度却不断增加的。这正说明力学-化学耦合过程实际上是机械能与化学能相互转化过程。聚合物的机械能可以用虚功原理表示为<sup>[61]</sup>

$$U = \int_V \delta \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\sigma} dV = \int_{S_{BF}} \delta \mathbf{u}^T \mathbf{f} dS \quad (4-68)$$

由于 BF 边的位移是逐渐减小的，可见在耦合过程中聚合物的机械能也是逐渐减小的。扩散物质的扩散能可以表示为<sup>[62]</sup>

$$K = -\frac{1}{2} \xi_i c_{,j} \quad (4-69)$$

其中  $c_{,j}$  为浓度梯度， $\xi_i$  为化学场的扩散流量，定义为

$$\xi_i = -D_{ij} c_{,j} \quad (4-70)$$

于是扩散物质的扩散能可以表示为

$$K = \frac{1}{2} D_{ij} c_{,i} c_{,j} \quad (4-71)$$

由于扩散物质的浓度梯度是不断增加，可见在耦合过程中扩散物质的化学能也是不断增加的。那么可以说由力引起的力学-化学耦合过程实际是机械能转化成化学能的过程。

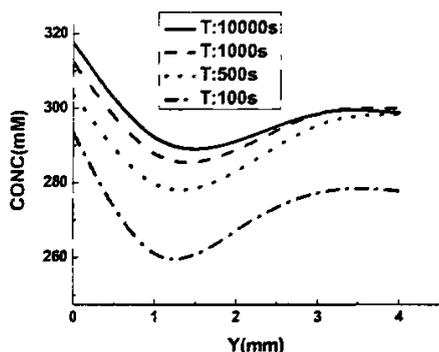


图 4-17 沿 CB 线的浓度曲线

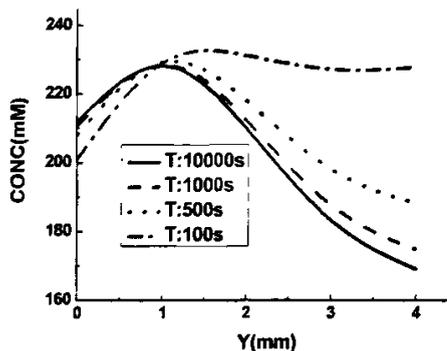


图 4-18 沿 DA 线的浓度曲线

从图 4-17、4-18 中可见，在 BC 边的载荷分界处明显地产生浓度分布变化。浓度分布曲线在 BC 边的载荷分界处下凹，而相应地浓度分布曲线在 AD 面上凸。可见，浓度变化与载荷的分布紧密联系。

## 4.6 本章小结

本章应用力学平衡方程、离子扩散方程和包含力学-化学耦合因素的本构关系推导出了力学-化学耦合的等效积分弱形式，建立力学-化学耦合的有限元方程。为了实现有限元方程，在 ABAQUS 软件中开发用户单元子程序，编制平面八节点力学-化

学耦合等参单元。最后应用所编制的力学-化学耦合单元模拟聚合物的力学-化学耦合行为。计算结果表明：浓度变化能引起固体的变形，同样力学作用也能引起化学场的浓度重分布，力学-化学是相互作用，共同达到平衡；浓度边界与力学边界都会影响浓度的分布；由于化学场存在，使得固体的有效性能也发生了改变，即在相同力作用下，扩散物质的扩散使得固体更不容易变形；扩散物质的扩散性质也因力的作用发生改变，浓度的扩散趋势不再是由高浓度的地方流向浓度低的地方，平衡时候的浓度分布也不是均匀的；力作用的并不能改变物体中总的质量，依然是符合质量守恒的；力学-化学耦合作用过程实际是机械能与化学能之间能量转换过程，平衡状态本质上是机械能与化学能达到平衡。

## 结论

本文主要研究了在各种载荷下的质量扩散，离子聚合物电化学-力学耦合行为以及化学-力学完全耦合行为。研究得到如下几点结论。

### 一、关于物质的质量扩散问题

1) 固体中存在浓度梯度、应力场、温度场时，都可以引起扩散物质的浓度重分布。

2) 由浓度梯度引起的质量扩散是使浓度趋于平衡。在这扩散过程中，物质由浓度高的地方流向浓度低的地方。当与外界传递物质时，首先影响作用处的浓度，而初期对较远处的浓度影响很小。随着扩散不断地发展，最终质量平分到固体中每个地方即浓度平衡。

3) 由等效应力引起的质量扩散，扩散达到稳态时，浓度分布与等效应力分布是以一定比例成反比。

### 二、关于离子聚合物胶体的电化学-力学耦合问题

1) 胶体内存在固定离子与自由离子，在电场作用下，自由离子产生定向流动，正离子向负极移动，而负离子向正极移动。这样就产生胶体内正离子浓度在负极处比在正极处大，而负离子浓度在负极处比在正极处小。而离子聚合物胶体具有独特结构即胶体内含有固定离子，这样在电场作用下，产生移动的正负离子的数目不等。

2) 当离子聚合物胶体内固定离子为负离子时，产生移动的正离子要比负离子多。在负极处增加的正离子浓度要比在正极处增加的负离子浓度多，而在负极处减少的负离子浓度却要比在正极处减少的正离子少。这样总的浓度是在负极处增加，在正极处减少，形成总的浓度差。于是就使得胶体在负极处膨胀，而在正极处收缩。

3) 在忽略电场和温度影响的情况下，离子的重分布和固体的变形均与化学-力学的边界条件有关，通过施加不同的边界扩散条件和边界位移约束条件，可以得到不同的离子分布和变形形式。

### 三、关于化学-力学完全耦合问题

1) 浓度变化能引起固体的变形，同样力学作用也能引起化学场的浓度重分布，力学-化学是相互作用，共同达到平衡。浓度边界与力学边界都会影响稳态时的浓度分布。

2) 由于化学场存在，使得固体的有效性能发生了改变，即在相同力作用下，扩散物质的扩散使得固体更不容易变形。同时，扩散物质的扩散性质也因力的作用发

生改变，浓度的扩散趋势不再是由高浓度的地方流向浓度低的地方，平衡时候的浓度分布也不是均匀的。

3) 力作用的并不能改变物体中总的质量，依然是符合质量守恒的。

4) 力学-化学耦合作用过程实际是机械能与化学能之间能量转换过程，最终使得研究体中机械能与化学能达到相互平衡状态。

化学-力学耦合理论属于一个比较新的领域，所研究的材料都是比较复杂的，例如生物材料等，这些材料在力学性能上一般都是非线性。本文做了简化，采用各向同性的弹性模型进行计算，非线性的力学-化学耦合模型还有待于进一步研究。目前，试验方面很少有模拟材料力学-化学耦合行为所需要的材料参数，需要更多地进行聚合物材料的性能测试，用试验数据与数值模拟结果进行对比，得出合适的性能参数与耦合参数，为实际的工程和工艺提供可靠的试验数据和基本参数。

## 参考文献

- 1 T. F. Otero, H. Grande and J Rodriguez. A New Model for Electrochemical Oxidation of Polypyrrole under Conformational Relaxation Control. *J. Electroanalytical Chemistry*, 1995, 394: 211~216
- 2 C. Felippa, K. C. Park., C. Farhat. Partitioned Analysis of Coupled Mechanical Systems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2001, 190: 3247~3270
- 3 钟掘, 陈先霖. 复杂机电系统耦合与解耦设计. *中国机械工程*, 1999, 10(9): 51~1054
- 4 C. Boivin, C. Ollivier-Gooch. A Tool Kit for Numerical Simulation of PDEs: Solving Generic -Itiphsics Problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193 (36~38): 3891~3918
- 5 Y. BarCohen. Electroactive Polymer: Current Capabilities and Challenges [C]. *Proceedings of SPIE , EAPAD , California*, 2002. 46: 95~127
- 6 Q. S Yang, A Variational Principle and MFE Formula for Thermo-electro- chemo- mechanical Behavior of Conducting Polymer. *J. Beijing University of Technology*, 2004, 30(supp):125~132
- 7 Q. S Yang, C. Q. Cui and X. Z Lu. A General Procedure for Modeling Physicochemical Coupling Behavior of Advanced Materials—Part I: Theory. *MMMS—Multidisciplinary Modeling in Materials and Structures*, 2005, 1(3): 223~230
- 8 Q. S Yang, X. Z Lu, J. L Feng and C. Q Cui. Swelling and Shrinking of Arterial Tissue Induced by Mechanical and Chemical Stimulations: Theory and modeling. *Proceedings of B-R-K Symposium on Biomechanics*, 2005, Feb:25~28
- 9 M. Garard, A. Chaubey and B. D Malhotra. Application of Conducting Polymers to Biosensors. *Biosensor & Bioelectronics*, 2002, 17(5): 345~359
- 10 H. Sinijde, J M Huyghe and J. D.Janssen. Triphasic Finite Element Model for Swelling Porous Media. *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 1995, 20:1039~1046
- 11 A. Maroudas. Physicochemical properties of Articular Cartilage. *Adult Articular Cartilage*. 2nd Edition. M. A. R. Freeman, Pitman Medical, 1979:215~290
- 12 B. R. A. Simon, J. S. S. Wu, W. M. Carlton, J. H. Evan and L. E. Kazarian. Structural Models for Human Spinal Motion Segments Based on a Poroelastic View of the Intervertebral disc. *ASME J. Biomech Eng.*, 1985, 107: 327~335
- 13 M. Kanako, K. Kaneto. Electro-chemo-mechanical Deformation in Polyaniline and Poly. *Synthetic Metals*, 1999, 102:1350~1353
- 14 J. W. A. Gazotti, R. Faez, M. A. Depaoli. Thermal and Mechanical Behavior of A Conductive Elastomeric Blend Based on A Soluble Polyaniline Derivative. *European Polymer Journal*, 1999, 35:35~40
- 15 M. Omastova, I Chodak, J. Pionteck. Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polymer Composites. *Synthetic Metals*, 1999, 102:1251~1252
- 16 M. Granstrom, I. Ingas. Electrically Conductive Polymer Fibres with Mesoscopic Diameters: Studies of Structure and Electrical Properties. *Polymer*, 1995, 36(15):2867~2872.
- 17 B. E. Гyjib, M. B. Conha, B. E. Гajknh. 温、湿度对以聚过密亚胺为基的导电聚合物性能变化的影响. *环境技术*, 2002, 2:2~10
- 18 G. Mao, M. J. Winokur. A Monte Carlo Study of Structure and Intercalation in Conduction

- Polymers. *Synthetic Metals*, 1999,101:124~125
- 19 A. B. Kaiser, G. U. Flanagan, D. M. Stewart, D. Beagehole. Heterogeneous Model for Conduction in Conducting Polymers and Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals*, 2001, 117:67~73.
  - 20 A. C. Eringen. A Unified Continuum Theory for Electrodynamics of Polymeric Liquid Crystals. *International Journal of Engineering Science*, 2000,38:959~987
  - 21 A. N. Terzaghi. *Theoretical Soil Mechanics*. Wiley, New York,1943:368~430
  - 22 M. A. Biot. General Theory of Three-dimensional Consolidation. *J. Appl Phys.*, 1941,12: 155~164
  - 23 M. A. Biot, Theory of Elasticity and Consolidation for a Porous Anisotropic Solid. *J. Appl Phys.*,1955, 26:182~185
  - 24 M. A. Biot. Mechanics of Deformation and Acoustic Propagation in Porousmedia. *J Appl Phys.*, 1963, 33:1482~1498
  - 25 R. M. Bowen, Incompressible Porous Media Models by Use of the Theory of Mixtures. *Int. J. Eng. Sci.*, 1980, 18: 1129~1148
  - 26 R. M. Bowen. Compressible Porous Media Models by Use of the Theory of Mixtures. *Int. J. Eng. Sci.*, 1982, 20: 697~735
  - 27 R. Boerde. Reflections on the Development of the Theory of Porous Media. *Appl. Mech. Rev.*, 2003, 56(6):27~42
  - 28 R. Boerde. Contemporary Progress in Porous Media. *Appl. Mech. Rev.*, 2000, 53: 323~370
  - 29 M. L. Mckelvie. Ultrasonic Propagation in Cancellous Bone. PhD Thesis. Hull UK University of Hull, 1988
  - 30 T. J. Haire and C. M. Langton. Biot Theory: A Review of Its Application to Ultrasound Propagation through Cancellous Bone. *Bone*, 1999, 24(4):291~295
  - 31 W. M. Lai, J. S. Hou and V. C. A. Mow. A Triphasic Theory for The Swelling and Deformation Behaviors of Articular Cartilage. *ASME J. Biomech. Eng*, 1991, 113: 245~258
  - 32 C. M. Ma, T. Hueckel. Effects of Interphase Mass Transfer in Heated Clays: A Mixture Theory. *Int. J. Eng. Sci.*, 1992, 30 (11):1567~1582
  - 33 T. Hueckel. Water - mineral Interaction in Hygro-mechanics of Clays Exposed to Environmental Loads: A Mixture Approach. *Can. Geotech. J.*, 1992, 29: 1071~1086
  - 34 T. Hueckel. On Effective Stress Concepts and Deformation in Clays Subjected to Environmental Loads. *Can. Geotech. J.*, 1992, 29: 1120~1125
  - 35 M. Doi, M. Matsumoto, Y. Hirose. Deformation of Ionic Polymer Gels by Electric Fields. *Macromolecules*, 1992, 25:5504~5511
  - 36 J. D. Sherwood. Biot Poproelasticity of a Chemically Active Shale. *Proc. Roy. Soc. London A.*, 1993, 440:367~377
  - 37 S. Nemat-Nasser, J. Y. Li. Electro-mechanical Response of Ionic Polymer-metal Composites. *J. Appl. Phys*, 2000, 87 (7): 3321~3331
  - 38 T. Wallmersperger, B. Kroplin, R. Gulch. Modelling and Analysis of Chemistry and Electromechanics, In: Bar-Cohen,Y. (Ed.), *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges*. Vol. PM 98. SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2001, 285~308
  - 39 H. Snijders, J. M. Huyghe and J. D. Janssen. Triphasic Finite Element Model for Swelling Porous Media. *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 1995, 20: 1039~1046
  - 40 M. E. Leveston, E. H. Frank, A. J. Grodzinsky. Variationally Derived 3-field Finite Element Formulations for Quasistatic Poroelastic Analysis of Hydrated Biological Tissues. *Comput. Methods APPL. Mech. Engrg*, 1998, 156:231~246

- 41 J. M. Huyghe and J. D. Janssen. Quadriphasic Mechanics of Swelling Incompressible Porous Media. *Int. J. Engng Sci*, 1997, 18: 793~802
- 42 A. J. H. Frijns, J. M. Huyghe and J. D. Janssen. A Validation of the Quadriphasic Mixture Theory for Intervertebral Disc Tissue. *Int. J. Engng Sci.*, 1997, 35(15): 1419~1429
- 43 J. M. Huyghe and J. D. Janssen. Finite Deformation Theory of Hierarchically Arranged Porous Solids Balance of Mass and Momentum. *Int. J. Engng Sci*, 1995, 33(13): 1861~1871
- 44 J. M. Huyghe and J. D. Janssen. Thermo-Chemo-Electro-Mechanical Formulation of Saturated Charged Porou Solid. *Transport in Porous Media*, 1999, 34: 129~141
- 45 J. V. Meerveld, J. M. Huyghe and F. P. T. Baaijens. Analytical Solution of Compression, Free Swelling and Electrical Loading of Saturated Charged Porous Media. *Transport in Porous Media*, 2003, 50: 111~126
- 46 E. Samson and J. Marchand. Numerical Solution of the Extended Nernst-Planck Model. *Journal of colloid and interface science*, 1999, 215:1~8
- 47 B. Loret, Simões and M. F. Fernando. Articular Cartilage with Intra- and Extrafibrillar Waters: A Chemo-mechanical Model. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 515~541
- 48 B. Loret, A. Gajo, M. F. Fernando and Simões. A Note on The Dissipation Due to Generalized Diffusion. with Electro-chemo-mechanical Couplings in Heteroionic Clays. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2004, 23: 763~782
- 49 A. Cajo, B. Loret and T. Hueckel. Chemo-mechanical Coupling in Saturated Porous Media: Elastic - plastic Behaviour of Homoionic Expansive Clays. *Int. J. Solids and Stru.*, 2002, 39: 4327~4362
- 50 H. Li, Y. K. Yew, K. Y. Lam, T.Y. Ng. Meshless Steady-State Analysis of Chemo-electro-mechanical Coupling Behavior of pH-sensitive Hydrogel in Buffered Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 580: 161~172
- 51 H. Li, Z. Yuan, K. Y. Lam, H. P. Lee, J. Chen, J. Hanes, J. Fu. Model Development and numerical Simulation of Electric-stimulus-responsive Hydrogels Subject to An Externally Applied Electric Field. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 19: 1097~1107
- 52 H. Li, Y. K. Yew, K. Y. Lam, T. Y. Ng. Numerical Simulation of pH-stimuli Responsive Hydrogel in buffer Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 249: 149~154
- 53 洪广言. 无机固体化学. 科学出版社. 北京, 2002:215~236
- 54 I. N. Levine. *Physical Chemistry*. Fifth Edition. McGraw Hill, New York, 2002:457~589
- 55 P. Sofronis and R. M. McMeeking. Numerical Analysis of Hydrogen Transport near a Blunting Crack Tip. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 1989, 37(3):317~350
- 56 J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press. Oxford, 1956:233~312
- 57 T. Fujii, T. Nazama, H. Makajima and R. Horita. A Safety Analysis on Overlay Disbonding of Pressure Vessels for Hydrogen Service. *Journal of the American Society for Metals*, 1982:361~368
- 58 侯新朴. 物理化学. 人民卫生出版社. 北京, 2000:489~490
- 59 T. Wallmersperger, B. Kroplin and R. Gulch. Coupled Chemo-electromechanical Formulation for Ionic Polymer Gels-Numerical and Experimental Investigations. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 411~420
- 60 H. W. Liu. Stress-corrosion Cracking and The Interaction Between Crack-tip Stress Field and Solute Atom. *Transaction of the ASME: Journal of Basic Engineering*, 1970, 92: 633~638
- 61 王勳成, 邵敏. 有限元单元法基本原理和数值方法. 第二版. 清华大学出版社. 北京, 1997: 1~141

- 62 秦庆华, 杨庆生. 非均匀材料多耦合行为的宏细观理论. 高等教育出版社. 北京, 2006: 115~143

## 附录（程序应用平台简介）

### 1 引言

本文的所有数值计算工作都是在 ABAQUS 软件开发平台上开发完成的，ABAQUS 软件主要从事有限元分析和 CAE 软件的开发。ABAQUS 由两个主要的分析模块组成：ABAQUS/Standard（隐式求解）和 ABAQUS/Explicit（显式求解）。ABAQUS/CAE 是集成的 ABAQUS 工作环境，它包括 ABAQUS 模型的建模、交互式提交作业和监控运算过程，以及结果评估（即后处理）等能力。这里主要介绍 ABAQUS 的主要功能、ABAQUS 的基础、ABAQUS 分析的主要算法、ABAQUS 的二次开发。

### 2 ABAQUS 的主要功能

ABAQUS 是一套功能强大的基于有限元方法的工程模拟软件，它在可以解决从相对简单的线性分析到复杂的非线性模拟等各种问题。ABAQUS 具备十分丰富的单位库，可以模拟任意实际形状；ABAQUS 也具有相当丰富的材料模型库，可以模拟大多数经典工程材料的性能，包括金属、橡胶、聚合物、复合材料、钢筋混凝土、可压缩的弹性泡沫，以及地质材料，例如土壤和岩石。作为一种通用模拟工具，应用 ABAQUS 不仅可以解决结构分析（应力/位移）问题，而且能够模拟和研究包括热传导、质量扩散、电子元器件的热控制（热-电耦合分析）、声学、土壤力学（渗流-应力耦合分析）和压电分析等广阔领域中的问题。

ABAQUS 为用户提供了广泛的功能，使用起来又很方便。即便是最复杂的问题也可以很容易地建立模型。例如，对于多部件问题，通过对每个部件定义合适的材料模型，然后将它们组装成几何构型。对于大多数模拟，包括高度非线性问题，用户仅需提供如结构的几何形状、材料性能、边界条件和载荷工况这些工程数据。在非线形分析中，ABAQUS 能自动选择合适的载荷增量和收敛准则，ABAQUS 不仅能够自动选择这些参数的值，而且在分析过程中也能不断地调整这些参数值，以确保获得精确的解答。

### 3 ABAQUS 的基础

ABAQUS 模型通常由若干个不同部分组成，它们共同描述了所分析的物理问题和需要获得的结果。一个分析模型至少要包括如下信息：离散的几何形体、单元特、

材料数据、载荷和边界条件、分析类型和输出要求。在 ABAQUS 计算中，可以通过 ABAQUS/CAE 模块或其他软件来完成。

### 3.1 ABAQUS/CAE 简介

ABAQUS/CAE 是集成的 ABAQUS 工作环境，它为生成 ABAQUS 模型、交互式地提交和监控 ABAQUS 作业以及评估 ABAQUS 模拟的结果提供了一个风格简明、一致的界面。ABAQUS/CAE 分为若干个功能模块，每个模块定义了模拟过程的一个逻辑方面。如图 1 所示，可以从中选择一个功能模块。

#### (1) 部件 (Part)

创建各个单独的部件，也可以从其他的图形软件中导入部件的几何形状。

#### (2) 特性 (Property)

定义包括了整个部件或部件中某一部分特性的信息，例如与该部分相关的材料定义和横截面几何形状。用户可以定义截面和材料，并将它们赋予部件的某一部分。

#### (3) 装配 (Assembly)

当创建一个部件时，它存在于自己的坐标系中，独立于模型的其他部分。用户可以应用装配 (Assembly) 模块创建部件的实体 (Instance)，并且将这些实体按照相对于其他部件实体的位置定位在总体坐标系中，这样就构成了装配件。

#### (4) 分析步 (Step)

用户应用分析步 (Step) 模块生成和构成分析步骤，并与输出要求联系起来。

#### (5) 相互作用 (Interaction)

在该模块中，用户可以指定模型各区域之间或者模型的一个区域与周围区域之间在热学和力学上相互作用，一个相互作用的例子是在两个表面之间的接触。其他可以有的相互作用包括各种约束，如帮定 (tie)、方程 (equation) 和刚体 (rigid body) 约束。

#### (6) 载荷 (Load)

在该模块中指定载荷、边界条件和场变量。载荷和边界条件与分析步相关联，这意味着用户必须指定载荷和边界条件在那个分析步起作用；某些场例如温度场也与分析步相关联，而其他的场变量如速度场仅仅作用于分析的开始阶段。

#### (7) 网格 (Mesh)

该模块包含了 ABAQUS/CAE 为装配件创建有限元网格剖分的工具。用户可以指定分析所采用的单元，生成满足自己分析需要的网格。

#### (8) 作业 (Job)

一旦完成了所有定义模型的任务，用户可以用作业模块分析计算模型了。作业

模块允许用户交互式地提交分析作业并监控其计算过程。多个模型和运算可以同时被提交并进行监控。

### （9）可视化（Visualization）

该模块提供了有限元模型和分析结果的图形显示。它从输出数据中获得模型和结果信息。

### （10）草图（Sketch）

草图是二维轮廓图形，用来帮助形成几何形状，定义 ABAQUS/CAE 可识别的部件。

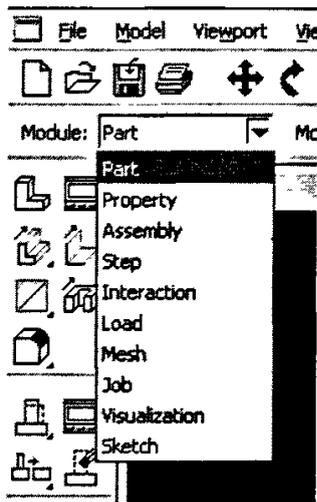


图 1 选取功能模块

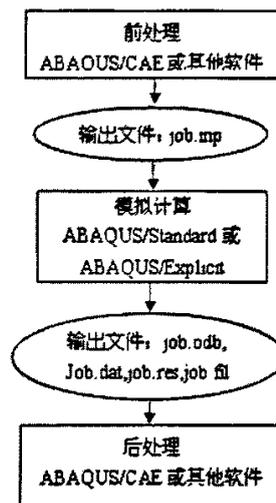


图 2 文件联系

## 3.2 模拟计算过程

一个完整的 ABAQUS/Standard 或 ABAQUS/Explicit 分析过程，通常由三个明确的步骤组成：前处理、模拟计算和后处理。这三个步骤之间通过文件建立的联系如图 2 所示。

### （1）前处理（ABAQUS/CAE）

在前处理阶段需要定义物理问题的模型，并生成一个 ABAQUS 输入文件（即 job.inp 文件）。一个分析通常的做法是使用 ABAQUS/CAE 或其他前处理程序，以图文方式生成模型，当然也可以直接用文本编辑器生成 ABAQUS 输入文件。

### （2）模拟计算（ABAQUS/Standard 或 ABAQUS/Explicit）

模拟计算阶段使用 ABAQUS/Standard 或 ABAQUS/Explicit 求解输入文件中所定义的数值模型，它通常以后台方式运行。完成一个求解过程所需的时间可以从几秒到几天不等，这取决于所分析问题的复杂程度和所使用计算机的运算能力。

### （3）后处理（ABAQUS/CAE）

一旦完成了模拟计算并得到了位移、应力或其他基本变量后，就可以对计算结果进行评估。评估通常可以通过 ABAQUS/CAE 的可视化模块或其他的后处理软件在图形环境下交互式进行。可视化模块可以将读入的二进制输出数据中的数据结果以多种方式显示出来，包括彩色等值线图、动画、变形图和 X-Y 曲线图等。

## 4 ABAQUS 分析的主要算法

ABAQUS 由两个主要的分析模块组成：ABAQUS/Standard（隐式求解）和 ABAQUS/Explicit(显式求解)。本节主要介绍 ABAQUS 这两求解器的计算方法。

### 4.1 ABAQUS/Standard 中非线性问题的求解

图 3 所示为结构的非线性载荷-位移曲线， $p$  为作用在物体上的外力， $I$  为内部力，由静态平衡方程可以得到

$$P - I = 0 \quad (1)$$

ABAQUS/Standard 应用 Newton-Raphson 算法求解这样非线性问题。在非线形分析中，增量地施加一定的载荷并逐步求解，逐步地获得最终的解答。这就是 ABAQUS/Standard 将模型划分为一定数量的载荷增量步 (load increment)，并在每个载荷增量步结束时寻求近似的平衡构型。对于每个给定的载荷增量步，通常需要采取若干次迭代才能确定一个可接受的解。所有这些增量响应得总和就是非线性分析的近似解答。因此，为了求解非线性问题，ABAQUS/Standard 组合了增量和迭代过程。

对于一个小的载荷增量  $\Delta P$ ，结构的线性响应如图 4。ABAQUS/Standard 应用于结构的初始构形  $u_0$  的结构初始刚度  $K_0$  和  $\Delta P$  计算关于结构的位移修正值  $c_a$ ，利用  $c_a$  将结构的构型更新为  $u_a$ 。在更新后的构形中，ABAQUS/Standard 基于结构的更新构形  $u_a$  生成新的刚度  $K_a$ ，进而计算新的内部作用力  $I_a$ 。可以计算迭代的残差力

$$R_a = P - I \quad (2)$$

如果  $R_a$  小于这个残差力容许值，迭代就停止。如果迭代的结果不收敛，ABAQUS/Standard 进行下一次迭代以试图使内部和外部的力达到平衡。第二次迭代采用前面迭代结束时计算得到的刚度  $K_a$ ，并与  $R_a$  共同确定另一个位移修正值  $c_b$ ，使系统更加接近于平衡状态，见图 5。

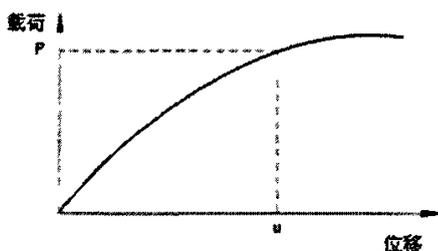


图3 非线性载荷-位移曲线

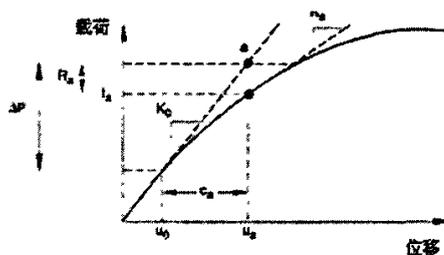


图4 在一个增量步中首次迭代

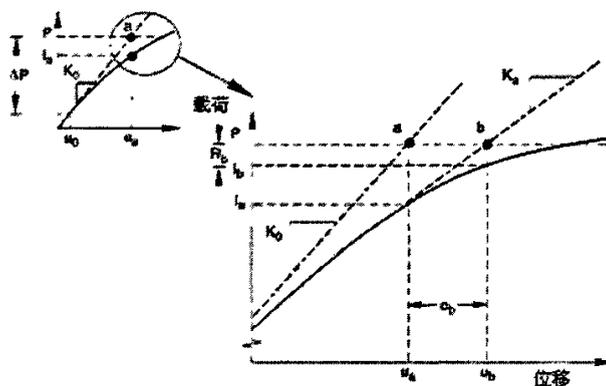


图5 第二次迭代

ABAQUS/Standard 是自动地调整载荷增量步的大小。对于一个载荷增量，得到收敛解所需要的迭代步数量取决于系统的非线性程度。在默认的情况下，如果经过 16 次迭代的解仍不能收敛或者结果显示出发散，ABAQUS/Standard 将放弃当前的增量步，并将增量步的值设置为原来值的 25%，重新开始计算。在终止分析之前，ABAQUS/Standard 默认允许至多 5 次减小增量步的值。如果增量步在少于 5 次迭代就达到了收敛，这表明相当容易达到了解答。因此，如果连续两个增量步都只需要少于 5 次的迭代就可以得到收敛解，ABAQUS/Standard 会自动地将增量步的值提高 50%。

下面介绍在非线性有限元中 Newton-Raphson 的算法。在非线性有限元中，就是求解离散方程

$$F^N(u^M) = 0 \quad (3)$$

其中 \$F^N\$ 为平衡力，\$u^M\$ 为变量。令 \$u\_i^M\$ 为第 \$i\$ 步迭代后的近似解，\$c\_{i+1}^M\$ 为方程(3)的真实值与近似解的差值，则方程(3)可写成

$$F^N(u_i^M + c_{i+1}^M) = 0 \quad (2-4)$$

对方程(4)进行关于近似解 \$u\_i^M\$ 泰勒展开，则

$$F^N(u_i^M) + \frac{\partial F^N}{\partial u^P}(u_i^M)c_{i+1}^P + \frac{\partial^2 F^N}{\partial u^P \partial u^Q}(u_i^M)c_{i+1}^P c_{i+1}^Q + \dots = 0 \quad (2-5)$$

由于  $u_i^M$  比较接近真实解，则  $c_{i+1}^M$  比较小，忽略式(5)中的二阶及二阶以上的高阶项，可以得到线性方程

$$K_i^{NP} c_{i+1}^P = -F_i^N \quad (6)$$

其中  $K_i^{NP} = \frac{\partial F^N}{\partial u^P}(u_i^M)$  为雅可比矩阵， $F_i^N = F^N(u_i^M)$ 。计算式(6)得到  $c_{i+1}^P$ ，取下一个近似解为

$$u_{i+1}^M = u_i^M + c_{i+1}^M \quad (7)$$

把这个更新的值代入式(6)中，继续迭代直到收敛。

## 4.2 ABAQUS/Explicit 显式有限元法

ABAQUS/Explicit 应用中心差分法对运动方程进行显式的时间积分，由一个增量步的动力学条件计算下一个增量步的动力学条件。在增量步开始，程序求解动力学平衡方程，即节点质量矩阵  $\mathbf{M}$  乘以节点加速度  $\ddot{\mathbf{u}}$  等于节点的合力（所施加的外力  $\mathbf{P}$  和单位内力  $\mathbf{I}$  之间的差值）

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{u}} = \mathbf{P} - \mathbf{I} \quad (8)$$

在当前增量步开始时（ $t$ 时刻），计算加速度为

$$\ddot{\mathbf{u}}_{(t)} = (\mathbf{M})^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{I})_{(t)} \quad (9)$$

对加速度在时间上进行积分采用中心差分法，在计算速度的变化时假定加速度为常数。应用这个速度的变化值加上前一个增量步中点的速度来确定当前速度

$$\dot{\mathbf{u}}_{\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} = \dot{\mathbf{u}}_{\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)} + \frac{(\Delta t_{(t+\Delta t)} + \Delta t_{(t)})}{2} \ddot{\mathbf{u}}_{(t)} \quad (10)$$

速度对时间的积分并加上在增量步开始时的位移以确定增量步结束时的位移

$$\mathbf{u}_{(t+\Delta t)} = \mathbf{u}_{(t)} + \Delta t_{(t+\Delta t)} \dot{\mathbf{u}}_{\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} \quad (11)$$

由  $\mathbf{u}_{(t+\Delta t)}$  计算节点的应变、应力，进而重新集成节点内力  $\mathbf{I}_{(t+\Delta t)}$ ，代入式(9)，并设置  $t$  为  $t + \Delta t$ ，进行新一轮的计算。

## 5 ABAQUS 的二次开发

ABAQUS 提供了大量的用户子程序（User Subroutine）。用户子程序允许用户在找不到合适模型的情况下自行定义符合自己问题的模型。这些用户子程序涵盖了建模从载荷到单元的几乎各个部分。用户子程序具有以下功能和特点：(1) 如果 ABAQUS 的一些固有选项模型功能有限，用户子程序可以提高 ABAQUS 中这些选项的功能；(2) 通常用户子程序是用 FORTRAN 语言的代码写成；(3) 它可以以几种不同的方式包含在模型中；(4) 由于它们没有存储在 restart 文件中，如果需要的话，可以在重新开始运行时修改它；(5) 在某些情况下它可以利用 ABAQUS 允许的已有程序。进行 ABAQUS 的二次开发主要包含以下几个方面：

(1) 根据需要编制所需要的用户子程序，每种子程序都有固定的模式。一般采用 FORTRAN 语言编制，形成 job.for 文件。

(2) 在 ABAQUS/CAE 或其他软件中建立的计算模型（即 job.inp 文件）需声明所采用的子程序。例如，用户单位子程序需在模型即在 job.inp 包含

```
*USER ELEMENT, TYPE=Un.
```

(3) 在 abaqus 执行程序中应用 user 选项指明包含这些子程序的 FORTRAN 源程序或者目标程序的名字，也可以在 ABAQUS Command 窗口中输入 ABAQUS 执行程序直接运行：

```
ABAQUS job=文件名.inp user=文件名.for
```

下面介绍本文第四章例 2 所用到的用户单元子程序及计算的 INP 文件。

1) INP 文件(假设文件名为 uel.inp)

```
*Heading
```

```
**节点信息
```

```
*Node,NSET=N1
```

1,	0.,	0.
2,	2.,	0.
3,	4.,	0.
4,	0.,	2.
5,	2.,	2.
6,	4.,	2.
7,	0.,	4.
8,	2.,	4.
9,	4.,	4.
10,	1.,	0.
11,	2.,	1.
12,	1.,	2.
13,	0.,	1.
14,	3.,	0.
15,	4.,	1.

```

16,      3.,      2.
17,      2.,      3.
18,      1.,      4.
19,      0.,      3.
20,      4.,      3.
21,      3.,      4.
*NSET,NSET=L1
1,13,4,19,7
*NSET,NSET=B1
1,10,2,14,3
**定义用户单元属性及材料参数
*USER ELEMENT,NODES=8,TYPE=U1,PROP=6,COORDINATES=2,VARIABLE=1
1,2,11
*ELEMENT,TYPE=U1,ELSET=UEL
1, 1, 2, 5, 4,10,11,12,13
2, 2, 3, 6, 5,14,15,16,11
3, 4, 5, 8, 7,12,17,18,19
4, 5, 6, 9, 8,16,20,21,17
*UEL PROPERTY,ELSET=UEL
2.0e5,0.3,2E1,1.0,3.6e-3,1e-2
**初始条件
*INITIAL CONDITIONS,TYPE=TEMP
N1,250
** STEP: Step-1
** 计算类型及控制要求
*Step, INC=20000
*Coupled Temperature-Displacement, CREEP=NONE, DELTMX=0.5
50,10000,,1E-2
**边界条件
*Boundary
B1,ENCASTRE
**载荷
*dload
4,U2,-1e4
**输出要求
*OUTPUT,FIELD
*ELEMENT OUTPUT
S,
*NODE PRINT,FREQ=1
NT, U
*NODE FILE,FREQ=1
NT, U
*OUTPUT,FIELD,FREQ=1
*NODE OUTPUT

```

NT,U

\*END STEP

2) 单元子程序(假设名为uel.for)

C 子程序主体部分及申明用户子程序类型

```
SUBROUTINE UEL(RHS,AMATRX,SVARS,ENERGY,NDOFEL,NRHS,NSVARS,PROPS,
1 NPROPS,COORDS,MCRD,NNODE,U,DU,V,A,JTYPE,TIME,DTIME,KSTEP,KINC,
2 JELEM,PARAMS,NDLOAD,JDLTYP,ADLMAG,PREDEF,NPREDF,LFLAGS,
3 MLVARX,DDL MAG,MDLOAD,PNEWDT,JPROPS,NJPROP,PERIOD)
```

C 包含ABAQUS主程序的数据库

```
INCLUDE 'aba_param.inc'
```

C 定义用户单元子程序必须的矩阵

```
DIMENSION RHS(MLVARX,*),AMATRX(NDOFEL,NDOFEL),SVARS(NSVARS),
1 ENERGY(8),PROPS(*),COORDS(MCRD,NNODE),
2 U(NDOFEL),DU(MLVARX,*),V(NDOFEL),A(NDOFEL),TIME(2),
3 PARAMS(3),JDLTYP(MDLOAD,*),ADLMAG(MDLOAD,*),
4 DDL MAG(MDLOAD,*),PREDEF(2,NPREDF,NNODE),LFLAGS(*),JPROPS(*)
```

C 自定义矩阵

```
DIMENSION GPX(9),GPY(9),GWEI(9),PHI(8),PHIX(8),PHIY(8),PHIC(8),
1 PHIE(8),IFACE(9),GWE(3),PHICC(8),PHICE(8),PHIEE(8),
2 PHIXX(8),PHIXY(8),PHIYY(8)
PARAMETER(ZERO=0.D0,THREE=3.D0,ONE=1.D0,TWO=2.D0)
DATA IFACE/1,5,2,6,3,7,4,8,1/
```

C 变量说明

C 8 NODE CONTINUUM UEL FOR chemo-mechanical coupling ANALYSIS;

C

C VARIABLE DECLARATION

C XE : PROPS(1) E

C XV : PROPS(2) V

C XA : PROPS(3) a

C XS : PROPS(4) S

C XD : PROPS(5) D

C XKP: PROPS(6) KP

C T: normalized concentration AT TIME T + DELTA T

C TOLD: normalized concentration AT TIME T

C DTDX: DERIVATIVE OF concentration WRT X

C DTDY : DERIVATIVE OF concentration WRT Y

C DTDT: DERIVATIVE OF concentration WRT TO TIME

C DUDX DUDY DUDXY: THE STRAINS

C DTRDX: DERIVATIVE OF THE STRAIN WRT X

C DTRDY: DERIVATIVE OF THE STRAIN WRT Y

C C : ISOPARAMETRIC COORDINATE, XI

C E : ISOPARAMETRIC COORDINATE, ETA

C WE : GAUSS WEIGHT MULTIPLIED BY JACOBIAN OF TRANSFORMATION

C PHI : INTERPOLATION FUNCTIONS

```

C   PHIX  : DERIVATIVE OF PHI WRT X
C   PHIY  : DERIVATIVE OF PHI WRT Y
C   PHIC  : DERIVATIVE OF PHI WRT XI
C   PHIE  : DERIVATIVE OF PHI WRT ETA
C   PHIXX: DERIVATIVE OF PHI WRT X*X
C   PHIXY: DERIVATIVE OF PHI WRT X*Y
C   PHIYY: DERIVATIVE OF PHI WRT Y*Y
C   PHICC: DERIVATIVE OF PHI WRT C*C
C   PHICE: DERIVATIVE OF PHI WRT C*E
C   PHIEE: DERIVATIVE OF PHI WRT E*E
C   材料属性定义, 将INP文件中的材料属性赋予这些材料变量
C   MATERIAL PROPERTY DEFINITION
      XE = PROPS(1)
      XV = PROPS(2)
      XA = PROPS(3)
      XS = PROPS(4)
      XD = PROPS(5)
      XKP= PROPS(6)
C
C   INITIALIZATION (NRHS=1)
      DO 6  K1=1,NDOFEL
          RHS(K1,NRHS)=ZERO
      DO 4  K2=1,NDOFEL
          AMATRX(K2,K1)=ZERO
4 CONTINUE
6 CONTINUE
C   定义计算类型
      IF (LFLAGS(3).EQ.1) then
C
      IF (LFLAGS(1).EQ.72.or.LFLAGS(1).EQ.73) THEN
C   高斯点位置
C   DETERMINE GAUSS POINT LOCATIONS
      CALL GSPT(GPX,GPY)
C   高斯权重
C   DETERMINE GAUSS WEIGHTS
      CALL GSWT(GWEI,GWE)
C   下面主要计算刚度阵及载荷余值项
C   ASSEMBLE AMATRX AND RHS
      DO 300 K=1,9
C   LOOP THROUGH GAUSS PTS
          C=GPX(K)
          E=GPY(K)
          CALL DER(C,E,GPX,GPY,GWEI,PHI,PHIX,PHIY,PHIC,PHIE,
1 PHICC,PHICE,PHIEE,PHLXX,PHLXY,PHIYY,DXDCC,DXDCE,

```

2 DXDEE, DXDC,DXDE,DYDC,DYDE,DYDCC,DYDCE,DYDEE,

3 AJACOB,COORDS,MCRD,NNODE)

DTDX=ZERO

DTDY=ZERO

DUDX=ZERO

DUDY=ZERO

DUDXY=ZERO

DTRDX=ZERO

DTRDY=ZERO

T=ZERO

TOLD=ZERO

DT=ZERO

DO I=1,8

DTDX=U(3\*I)\*PHIX(I)+DTDX

DTDY=U(3\*I)\*PHIY(I)+DTDY

DUDX=U(3\*I-2)\*PHIX(I)+DUDX

DUDY=U(3\*I-1)\*PHIY(I)+DUDY

DUDXY=U(3\*I-2)\*PHIY(I)+U(3\*I-1)\*PHIX(I)+DUDXY

DTRDX=U(3\*I-2)\*PHLXX(I)+U(3\*I-1)\*PHIXY(I)+DTRDX

DTRDY=U(3\*I-2)\*PHIXY(I)+U(3\*I-1)\*PHIYY(I)+DTRDY

T=U(3\*I)\*PHI(I)+T

TOLD=(U(3\*I)-DU(3\*I,NRHS))\*PHI(I)+TOLD

DT=DU(3\*I,NRHS)\*PHI(I)

END DO

DTDT=(T-TOLD)/DTIME

WE=GWEI(K)\*AJACOB

DO KI=1,8

C 节点载荷阵

c LOOP OVER NODES

RHS(3\*KI-2,NRHS) = RHS(3\*KI-2,NRHS) -

1 WE\*XE\*(ONE-XV)\*(PHIX(KI)\*DUDX + XV/(ONE-XV)

2 \*PHIX(KI)\*DUDY+(ONE-TWO\*XV)/(TWO-TWO\*XV)\*PHIY(KI)

3 \*DUDXY)/((ONE+XV)\*(ONE-TWO\*XV))

RHS(3\*KI-1,NRHS) = RHS(3\*KI-1,NRHS) -

1 WE\*XE\*(ONE-XV)\*(PHIY(KI)\*DUDY + XV/(ONE-XV)

2 \*PHIY(KI)\*DUDX+(ONE-TWO\*XV)/(TWO-TWO\*XV)\*PHIX(KI)

3 \*DUDXY)/((ONE+XV)\*(ONE-TWO\*XV))

RHS(3\*KI,NRHS)=RHS(3\*KI,NRHS)+WE\*(XS\*XD\*XKP\*XE/(THREE-THREE

1 \*TWO\*XV)\*(PHIX(KI)\*DTRDX+PHIY(KI)\*DTRDY)-XS\*PHI(KI)

2 \*DTDT-XS\*XD\*(PHIX(KI)\*DTDX+PHIY(KI)\*DTDY))

DO KJ=1,8

C 刚度阵

AMATRIX(3\*KI-2,3\*KJ-2)= AMATRIX(3\*KI-2,3\*KJ-2)+WE\*XE\*(ONE-XV)

1 /((ONE+XV)\*(ONE-TWO\*XV))\*(PHIX(KI)\*PHIX(KJ)

```

2          +(ONE-TWO*XV)/(TWO-TWO*XV)*PHIY(KJ)*PHIY(KJ))
  AMATRX(3*KI-2,3*KJ-1)= AMATRX(3*KI-2,3*KJ-1)+WE*XE*(ONE-XV)
1          /((ONE+XV)*(ONE-TWO*XV))*(XV/(ONE-XV)*PHIX(KI)
2          *PHIY(KJ)+(ONE-TWO*XV)/(TWO-TWO*XV)*PHIY(KI)
3          *PHIX(KJ))
  AMATRX(3*KI-1,3*KJ-2)=AMATRX(3*KI-1,3*KJ-2)+WE*XE*(ONE-XV)
1          /((ONE+XV)*(ONE-TWO*XV))*(XV/(ONE-XV)*PHIY(KI)
2          *PHIX(KJ)+(ONE-TWO*XV)/(TWO-TWO*XV)*PHIX(KI)
3          *PHIY(KJ))
  AMATRX(3*KI-1,3*KJ-1)= AMATRX(3*KI-1,3*KJ-1)+WE*XE*(ONE-XV)
1          /((ONE+XV)*(ONE-TWO*XV))*(PHIY(KI)*PHIY(KJ)
2          +(ONE-TWO*XV)/(TWO-TWO*XV)*PHIX(KI)*PHIX(KJ))

  AMATRX(3*KI,3*KJ-2)= AMATRX(3*KI,3*KJ-2)-WE*XS*XD*XKP*XE/(THREE
1          -THREE*TWO*XV)*(PHIX(KI)*PHIXX(KJ)+PHIY(KI)
2          *PHIXY(KJ))
  AMATRX(3*KI,3*KJ-1)= AMATRX(3*KI,3*KJ-1)-WE*XS*XD*XKP*XE/(THREE
1          -THREE*TWO*XV)*(PHIY(KI)*PHIYY(KJ)+PHIX(KI)
2          *PHIXY(KJ))
  AMATRX(3*KI,3*KJ)=AMATRX(3*KI,3*KJ)+WE*(XS*PHI(KI)*PHI(KJ)/DTIME+
1          XS*XD*(PHIX(KI)*PHIX(KJ)+PHIY(KI)*PHIY(KJ)))

  END DO
  END DO
300 CONTINUE
C   施加载荷
  IF (JELEM.EQ.4) THEN

      C=1.
      DO KI=1,3
C     LOOP THROUGH GAUSS PTS
          E=GPY(KI)
          CALL DER(C,E,GPX,GPY,GWEL,PHI,PHIX,PHIY,PHIC,PHIE,
1 PHICC,PHICE,PHIEE,PHIXX,PHIXY,PHIYY,DXDCC,DXDCE,
2 DXDEE, DXDC,DXDE,DYDC,DYDE,DYDCC,DYDCE,DYDEE,
3 AJACOB,COORDS,MCRD,NNODE)

          DS=SQRT(DXDE*DXDE + DYDE*DYDE)
          DO KJ=3,5
C     LOOP THROUGH NODES
              RHS(3*IFACE(KJ)-2,NRHS) = RHS(3*IFACE(KJ)-2,NRHS)+
1              GWE(KI)*DS*PHI(IFACE(KJ))*ADLMAG(1,1)

          END DO

```

```

      END DO
    END IF
  C   溶液边界条件
      IF (JELEM.EQ.1.or.JELEM.EQ.3) THEN
        TSINK=250.00
  C
        C=-1.
        DO KI=1,3
  C   LOOP THROUGH GAUSS PTS
            E=GPY(KI)
            CALL DER(C,E,GPX,GPY,GWEL,PHI,PHIX,PHIY,PHIC,PHIE,
1 PHICC,PHICE,PHIEE,PHIXX,PHIXY,PHIYY,DXDCC,DXDCE,
2 DXDEE, DXDC,DXDE,DYDC,DYDE,DYDCC,DYDCE,DYDEE,
3 AJACOB,COORDS,MCRD,NNODE)
            T=0.0
            DO I=1,8
                T=U(3*I)*PHI(I)+T
            END DO
            DS=SQRT(DXDE*DXDE + DYDE*DYDE)
            DO KJ=7,9
  C   LOOP THROUGH NODES
                RHS(3*IFACE(KJ)-2,NRHS) = RHS(3*IFACE(KJ)-2,NRHS)-
1                GWE(KJ)*DS*PHI(IFACE(KJ))*XA*(XS*T-TSINK)
                DO KK=1,8
  C   LOOP THROUGH NODES
                    AMATRX(3*IFACE(KJ)-2,3*KK)= AMATRX(3*IFACE(KJ)-2,3*KK)+
1                    GWE(KI)*DS*PHI(IFACE(KJ))*XA*XS*PHI(KK)
                END DO
            END DO
        END DO
    END IF
  END IF
  END IF
  RETURN
  END
  C   求高斯点子程序
      SUBROUTINE GSPT(GPX,GPY)
        INCLUDE 'aba_param.inc'
        DIMENSION AR(3),GPX(9),GPY(9)
  C
        PARAMETER(ZERO=0.D0,ONENEG=-1.D0,ONE=1.D0,SIX=6.D0,TEN=10.D0)
  C
  C   GPX: X COORDINATE OF GAUSS PT
  C   GPY: Y COORDINATE OF GAUSS PT

```

```

C
  R=SQRT(SIX/TEN)
  AR(1)=ONENEG
  AR(2)=ZERO
  AR(3)=ONE
  DO 10 I=1,3
  DO 10 J=1,3
  NUMGP=(I-1)*3+J
  GPX(NUMGP)=AR(I)*R
  GPY(NUMGP)=AR(J)*R
10 CONTINUE
  RETURN
  END
C    求高斯权重子程序
  SUBROUTINE GSWT(GWEI,GWE)
  INCLUDE 'aba_param.inc'
  DIMENSION GWEI(9),GWE(3)
C
  PARAMETER(FIVE=5.D0,EIGHT=8.D0,NINE=9.D0)
C
  GWEI : GAUSS WEIGHT
C
  GWE(1)=FIVE/NINE
  GWE(2)=EIGHT/NINE
  GWE(3)=FIVE/NINE
  DO 10 I=1,3
  DO 10 J=1,3
  NUMGP=(I-1)*3+J
  GWEI(NUMGP)=GWE(I)*GWE(J)
10 CONTINUE
  RETURN
  END
C    二阶等参变换子程序
  SUBROUTINE DER(C,E,GPX,GPY,GWEI,PHI,PHIX,PHIY,PHIC,PHIE,
1 PHICC,PHICE,PHIEE,PHIXX,PHIXY,PHIYY,DXDCC,DXDCE,
2 DXDEE,DXDC,DXDE,DYDC,DYDE,DYDCC,DYDCE,DYDEE,
3 AJACOB,COORDS,MCRD,NNODE)
  INCLUDE 'aba_param.inc'
  DIMENSION PHI(8),PHIX(8),PHIY(8),PHIC(8),PHIE(8),
1 COORDS(MCRD,NNODE),PHICC(8),PHICE(8),PHIEE(8),
2 PHIXX(8),PHIXY(8),PHIYY(8)
  REAL A1,A2,A3,B
  PARAMETER(ZERO=0.D0,FOURTH=0.25D0,HALF=0.5D0,ONE=1.D0,TWO=2.D0)
C    INTERPOLATION FUNCTIONS

```

$\text{PHI}(1) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{C}) * (\text{ONE} - \text{E}) * (-\text{C} - \text{E} - \text{ONE})$   
 $\text{PHI}(2) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{C}) * (\text{ONE} - \text{E}) * (\text{C} - \text{E} - \text{ONE})$   
 $\text{PHI}(3) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{C}) * (\text{ONE} + \text{E}) * (\text{C} + \text{E} - \text{ONE})$   
 $\text{PHI}(4) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{C}) * (\text{ONE} + \text{E}) * (-\text{C} + \text{E} - \text{ONE})$   
 $\text{PHI}(5) = \text{HALF} * (\text{ONE} - \text{C} * \text{C}) * (\text{ONE} - \text{E})$   
 $\text{PHI}(6) = \text{HALF} * (\text{ONE} + \text{C}) * (\text{ONE} - \text{E} * \text{E})$   
 $\text{PHI}(7) = \text{HALF} * (\text{ONE} - \text{C} * \text{C}) * (\text{ONE} + \text{E})$   
 $\text{PHI}(8) = \text{HALF} * (\text{ONE} - \text{C}) * (\text{ONE} - \text{E} * \text{E})$

C DERIVATIVES WRT TO C

$\text{PHIC}(1) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{E}) * (\text{TWO} * \text{C} + \text{E})$   
 $\text{PHIC}(2) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{E}) * (\text{TWO} * \text{C} - \text{E})$   
 $\text{PHIC}(3) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{E}) * (\text{TWO} * \text{C} + \text{E})$   
 $\text{PHIC}(4) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{E}) * (\text{TWO} * \text{C} - \text{E})$   
 $\text{PHIC}(5) = -\text{C} * (\text{ONE} - \text{E})$   
 $\text{PHIC}(6) = \text{HALF} * (\text{ONE} - \text{E} * \text{E})$   
 $\text{PHIC}(7) = -\text{C} * (\text{ONE} + \text{E})$   
 $\text{PHIC}(8) = -\text{HALF} * (\text{ONE} - \text{E} * \text{E})$

C DERIVATIVES WRT TO E

$\text{PHIE}(1) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{C}) * (\text{TWO} * \text{E} + \text{C})$   
 $\text{PHIE}(2) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{C}) * (\text{TWO} * \text{E} - \text{C})$   
 $\text{PHIE}(3) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{C}) * (\text{TWO} * \text{E} + \text{C})$   
 $\text{PHIE}(4) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{C}) * (\text{TWO} * \text{E} - \text{C})$   
 $\text{PHIE}(5) = -\text{HALF} * (\text{ONE} - \text{C} * \text{C})$   
 $\text{PHIE}(6) = -\text{E} * (\text{ONE} + \text{C})$   
 $\text{PHIE}(7) = \text{HALF} * (\text{ONE} - \text{C} * \text{C})$   
 $\text{PHIE}(8) = -\text{E} * (\text{ONE} - \text{C})$

C DERIVATIVES WRT TO CC

$\text{PHICC}(1) = \text{FOURTH} * \text{TWO} * (\text{ONE} - \text{E})$   
 $\text{PHICC}(2) = \text{FOURTH} * \text{TWO} * (\text{ONE} - \text{E})$   
 $\text{PHICC}(3) = \text{FOURTH} * \text{TWO} * (\text{ONE} + \text{E})$   
 $\text{PHICC}(4) = \text{FOURTH} * \text{TWO} * (\text{ONE} + \text{E})$   
 $\text{PHICC}(5) = - (\text{ONE} - \text{E})$   
 $\text{PHICC}(6) = \text{ZERO}$   
 $\text{PHICC}(7) = - (\text{ONE} + \text{E})$   
 $\text{PHICC}(8) = \text{ZERO}$

C DERIVATIVES WRT TO CE

$\text{PHICE}(1) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} - \text{TWO} * \text{C} - \text{TWO} * \text{E})$   
 $\text{PHICE}(2) = \text{FOURTH} * (-\text{ONE} - \text{TWO} * \text{C} + \text{TWO} * \text{E})$   
 $\text{PHICE}(3) = \text{FOURTH} * (\text{ONE} + \text{TWO} * \text{C} + \text{TWO} * \text{E})$   
 $\text{PHICE}(4) = \text{FOURTH} * (-\text{ONE} + \text{TWO} * \text{C} - \text{TWO} * \text{E})$   
 $\text{PHICE}(5) = \text{C}$   
 $\text{PHICE}(6) = -\text{E}$   
 $\text{PHICE}(7) = -\text{C}$   
 $\text{PHICE}(8) = \text{E}$

```

C   DERIVATIVES WRT TO EE
    PHIEE(1) = FOURTH*(ONE-C)*TWO
    PHIEE(2) = FOURTH*(ONE+C)*TWO
    PHIEE(3) = FOURTH*(ONE+C)*TWO
    PHIEE(4) = FOURTH*(ONE-C)*TWO
    PHIEE(5) = ZERO
    PHIEE(6) = -(ONE+C)
    PHIEE(7) = ZERO
    PHIEE(8) = -(ONE-C)
    DXDC=ZERO
    DXDE=ZERO
    DYDC=ZERO
    DYDE=ZERO
    DXDCC=ZERO
    DXDCE=ZERO
    DXDEE=ZERO
    DYDCC=ZERO
    DYDCE=ZERO
    DYDEE=ZERO
    DO 3 I=1,8
      DXDC=DXDC+COORDS(1,I)*PHIC(I)
      DXDE=DXDE+COORDS(1,I)*PHIE(I)
      DYDC=DYDC+COORDS(2,I)*PHIC(I)
      DYDE=DYDE+COORDS(2,I)*PHIE(I)
      DXDCC=DXDCC+COORDS(1,I)*PHICC(I)
      DXDCE=DXDCE+COORDS(1,I)*PHICE(I)
      DXDEE=DXDEE+COORDS(1,I)*PHIEE(I)
      DYDCC=DYDCC+COORDS(2,I)*PHICC(I)
      DYDCE=DYDCE+COORDS(2,I)*PHICE(I)
      DYDEE=DYDEE+COORDS(2,I)*PHIEE(I)
    3   CONTINUE
C   CALCULATION OF JACOBIAN AND B
    AJACOB=(DXDC*DYDE-DXDE*DYDC)
    B=(DXDC*DYDE-DXDE*DYDC)*(DXDC*DYDE-DXDE*DYDC)
C   DERIVATIVES WRT TO X AND Y
    DO 5 I=1,8
      PHIX(I)=(PHIC(I)*DYDE-PHIE(I)*DYDC)/AJACOB
      PHIY(I)=(PHIE(I)*DXDC-PHIC(I)*DXDE)/AJACOB
      A1=PHICC(I)-PHIX(I)*DXDCC-PHIY(I)*DYDCC
      A2=PHICE(I)-PHIX(I)*DXDCE-PHIY(I)*DYDCE
      A3=PHIEE(I)-PHIX(I)*DXDEE-PHIY(I)*DYDEE
      PHLXX(I)=(DYDE*DYDE*A1+DYDC*DYDC*A3-TWO*DYDC*DYDE*A2)/B
      PHLXY(I)=(-DXDE*DYDE*A1-DXDC*DYDC*A3+(DXDE*DYDC
1         +DXDC*DYDE)*A2)/B

```

```
PHLXX(I)=(DXDE*DXDE*A1+DXDC*DXDC*A3-TWO*DXDC*DXDE*A2)/B
5 CONTINUE
RETURN
END
```

在 ABAQUS Command 中输入 INP 文件名和子程序名即可计算, 在这里输入  
ABAQUS JOB=uel USER=uel  
即可完成第四章中例 2 的计算, 其中可以从 uel.dat 文件中获取计算结果。

## 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- 1 林銮, 杨庆生. 质量扩散问题中的热-电-力-化耦合行为的数学模型. 北京力学大会论文集. 北京, 2007: 143~144
- 2 林銮, 杨庆生. 化学-力学耦合理论与数值方法. 固体力学学报(审稿中).
- 3 林銮, 杨庆生. 离子聚合物胶体的电化学-力学耦合模型及数值方法. 计算力学学报(审稿中).
- 4 林銮, 杨庆生. 聚合物胶体电化学-力学耦合行为及数值计算. 第二届全国青年复合材料学术会议(已录用).
- 5 林銮, 杨庆生. 化学-力学完全耦合理论与有限元计算. 力学季刊(审稿中).

## 致谢

本文是在杨庆生教授的悉心指导和热情鼓励与支持下完成的。杨庆生教授在复合材料与生物材料方向有很深入的研究。三年来，杨老师渊博的知识、严谨的治学态度、一丝不苟的科研精神、勤于思考、勇于创新的学术风格，特别是勤奋的工作态度和深深感染了我，不仅为我在研究生期间的学习和研究树立了榜样，也将在今后的工作中继续鞭策和激励我前进，并使我受益终生。在此谨向杨老师表示衷心的感谢！

在学习和研究过程中，得到了工程数值模拟中心的隋允康教授、刘赵森教授、秦飞副教授、龙连春副教授、王亲猛副教授、叶红玲副教授和杜家政老师的关心和帮助，在此向他们表示感谢。

非常感谢与我一起探讨研究课题的刘宝胜、刘君、陶绪以及师兄师姐们；非常感谢数值模拟中心所有帮助我、支持我的同学和朋友，在此向他们表示感谢。

感谢远在家乡的父母和兄弟姐妹，他们对我的殷切希望和鼎力支持是我多年求学生涯最重要的精神支柱和动力源泉。

本课题得到国家自然科学基金的资助支持，在此表示感谢！

最后，向所有关心、支持我的人致敬！！