



Y1788624

独创性声明

本人声明所呈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： 孟令国 日期： 2010.6.21

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： 孟令国 导师签名： 杨庆生 日期： 2010.6.21

摘 要

多相介质一般指材料中包含几种物质的复杂材料,如聚合物胶体中包含聚合物网络结构、自由移动水和盐离子。由于多相介质具有复杂的微观结构,其宏观性能也表现出复杂的多场耦合性质,如流-固耦合、化学-力学耦合现象。本文根据基于热力学框架下的混合物理论,建立了多相介质的多场耦合理论,其主要研究内容如下:

(1) 建立了描述两相介质流-固耦合效应的理论模型。两相介质包含固相和液相,固相一般是多孔介质其几何形状十分复杂无法直接建立几何模型,液相在固相的孔隙中自由流动。由于混合物理论的假设,两相物质可以被看作均匀并重叠的分布在由固相形成的材料空间中。根据混合物理论推导了两相介质的一般本构方程,并且用无穷小应变假设、固相为不可压缩弹性材料、液相为不可压缩无粘流体等条件,得到了两相介质的线性本构方程。

(2) 由守恒定律和线性本构方程推导了两相介质的有限元方程。最后把两相流固耦合模型应用到椎间盘组织,结果表明椎间盘组织在受到均布载荷时,材料的应力由固相和液相共同承担,随着时间的增加,液体逐渐排出椎间盘组织,固相的应力逐渐增大最后等于均布载荷的大小。

(3) 应用混合物理论建立了三相介质化学-力学耦合模型,其中三相介质包括了:固相、自由移动的水和水中自由离子相。这种三相化学-力学耦合模型考虑了三相介质由于离子浓度变化而产生体积膨胀或收缩的化学-力学耦合现象。推导了三相化学-力学耦合模型的本构方程,并写出了线性本构关系推导了有限元方程。

(4) 把三相化学-力学耦合模型应用到聚合物胶体材料。数值模拟的结果表明聚合物胶体在受到力学和化学载荷作用下,材料的应力由固相应力、液相压力和离子引起的膨胀应力三部分组成。

本文应用混合物理论建立了两相介质的流-固耦合模型和三相介质的化学-力学耦合模型。研究结果表明以上所建立的两种模型能够有效的描述具有流-固耦合现象和化学-力学耦合现象的材料的力学行为。

本课题由国家自然科学基金项目(项目编号:10872011)和北京市自然科学基金项目(项目编号:3092006)资助。

关键词 混合物理论; 流-固耦合; 化学-力学耦合; 聚合物胶体; 椎间盘

Abstract

Multi-phase medium are known as these materials which include some different substance. For example, the polymer gel includes the polymer network, interstitial water and mobile salt ion. Because of the complexity of the micorstructure, the multi-phase materials behave the complex macroscopical properties that include some multiphysics field coupling effect, such as the fluid-solid coupling effect, the chemo-mechanical coupling effect and so on. This paper was based on the mixture theory under the thermodynamics frame and developed the multi-phase coupling theory of multi-phase mediums. In this paper the main studies are shown as follow:

(1) The theory model of biphasic media which describes the fluid-solid coupling effect was built. The biphasic medium includes the solid phase and the interstitial fluid phase. The solid phase is known as porous media which can't be modeled directly for its complex geometry configure. The fluid phase is the fluid which fills the interspace of the solid phase. Based on the hypothesis of mixture theory, the biphasic media is treated as the two kinds of continuous media which are uniformly distributed in the whole material space. According to mixture theory, the constitutive equations of biphasic medium were deduced and simplified by using the infintesimal strain theory and the hypothesis that the solid phase is incompressible elastic and the fluid phase is incompressible and inviscous.

(2) The finite element equations of the biphasic medium were deduced. And then this biphasic medium model was applied on the intervertebral disc. When a uniform press was loaded on the disc, the results of the numerical simulation can be obtained. At the beginning of the simulation, the stress was shared by solid phase and fluid phase. As time elapsed, the fluid phase was ejected out of the disc. At last the stress of solid phase reaches the uniform press.

(3) The chemo-mechanical coupling model of triphase medium including solid phase, fluid phase and ion phase was developed according to the mixture theory. This model considered the chemo-mechanical coupling effect of triphase medium deduced by the change of ion concentration. In this paper the constitutive equations of triphase medium model were derived and the finite element equations of this model were also given.

(4) The chemo-mechanical coupling model of triphasic medium was applied to the polymer gel. The numerical simulation of polymer gel show that the material stress was composed by stress of solid phase, the fluid press and the swelling stress caused by ion.

In this paper the fluid-solid coupling model of biphasic medium and the chemo-mechanical coupling model of triphasic medium were built by using mixture

theory. The research shows that the two models can describe the mechanics behaviors of the materials considering the fluid-solid coupling effect and chemo-mechanical coupling effect.

This work is supported by the Natural Science Foundation of China (10872011) and the Natural Science Foundation of Beijing (3092006).

Key words Mixture theory; Fluid-solid coupling; Chemo-mechanical coupling; Polymer gel; Intervertebral disc

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪 论	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 研究现状	4
1.3 存在问题	7
1.4 研究内容	7
1.5 研究意义	9
第二章 多场耦合介质混合物理论	11
2.1 混合物理论的基本思想	11
2.2 混合物体积分数	13
2.3 混合物运动学	14
2.4 混合物理论守恒定律	16
2.4.1 质量守恒定律	16
2.4.2 动量守恒定律	18
2.4.3 能量守恒定律	19
2.4.4 混合物系统的熵不等式	20
2.5 混合物理论的本构理论	22
2.5.1 本构方程的基本要求	22
2.5.2 本构理论的公理	23
2.5.3 混合物理论的本构假设	24
2.6 本章小结	25
第三章 两相介质流-固耦合模型及数值模拟	27
3.1 引言	27
3.2 两相流-固耦合介质的基本守恒方程	28
3.3 不可压缩条件对混合物的约束	30
3.4 两相流-固耦合介质的本构方程	32
3.5 两相流-固耦合介质的有限元方程	34
3.6 数值算例	37
3.6.1 椎间盘组织	37
3.6.2 数值模拟	38
3.7 本章小结	43
第四章 三相介质化学-力学耦合问题的基本理论	45
4.1 引言	45
4.2 三相介质化学-力学耦合模型	47
4.3 三相介质的化学-力学耦合有限元方程	52
4.4 本章小结	55
第五章 聚合物胶体化学-力学耦合行为的数值模拟	57
5.1 引言	57

5.2 聚合物胶体材料	58
5.3 数值算例	58
5.4 本章小结	62
总结与展望	63
参考文献	65
攻读硕士学位期间发表的学术论文	69
致谢	71

第一章 绪论

1.1 课题研究背景

自然界中存在着各种各样的材料,这些材料用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的那些物质。材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。材料除了具有重要性和普遍性以外,还具有多样性。由于多种多样,分类方法也就没有一个统一标准。从物理化学属性来分,可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料所组成的复合材料。从用途来分,又分为电子材料、航空航天材料、核材料、建筑材料、能源材料、生物材料等。更常见的两种分类方法则是结构材料与功能材料;传统材料与新型材料。结构材料是以力学性能为基础,以制造受力构件所用材料,当然,结构材料对物理或化学性能也有一定要求,如光泽、热导率、抗辐照、抗腐蚀、抗氧化等。功能材料则主要是利用物质的独特物理、化学性质或生物功能等而形成的一类材料。这类材料,如聚合物胶体、生物组织、生物凝胶体等,不仅具有一般的力学性质而且还具有导电性、膨胀性和高分子兼容性等等许多性质。这些性质可以对材料的力学性质有重要影响,从宏观上表现为一种材料的多场耦合现象。

在日常生活中就存在许多包含各种耦合现象的材料。下面简要的介绍一下包含耦合现象的一些常见材料。某些电介质在沿一定方向上受到外力的作用而变形时,其内部会产生极化现象,同时在它的两个相对表面上出现正负相反的电荷。当外力去掉后,它又会恢复到不带电的状态,这种现象称为正压电效应。当作用力的方向改变时,电荷的极性也随之改变。压电材料的这种电学导致的力学性质的变化体现了力学-电学的耦合作用。在生物组织领域,如果把生物软骨材料浸入一定浓度的盐溶液中,将会发生变形,这种现象可以看作是材料的化学-力学耦合现象。在土力学方面,如油田开采过程中,孔隙流体压力会逐渐降低,将导致储层内有效应力的变化从而使储层产生变形。由于固体土壤和土壤空隙水之间的相互作用,土壤在流体载荷作用下会产生变形或运动。变形或运动又反过来影响流,从而改变流体载荷的分布和大小,正是这种相互作用下产生了土力学中的流-固耦合现象。还有一些对化学刺激敏感的土壤,比如蒙脱土,在化学激励的作用下也会产生变形,这就是土壤的力学-化学耦合现象。智能水凝胶是指三维高分子网络与溶剂水组成的体系,因凝胶结构中含有亲溶剂性基团,使它可被溶剂溶胀而达一平衡体积,这类高分子凝胶溶胀的推动力与大分子链和溶剂分子间的相互作用。网络内大分子链的相互作用以及凝胶内和外界介质间离子浓度差所产生的渗透压相关。这类高分子凝胶可感知外界环境细微变化与刺激,如温度、

pH 值、溶剂、离子强度、力场或电场、各种化学物质和生物物质等刺激而发生膨胀或收缩。综上所述，材料中的多场耦合效应是一种很普遍的材料性质，而产生这种耦合现象的根源在于材料的微观结构及材料中包含了几种不同属性的物质。

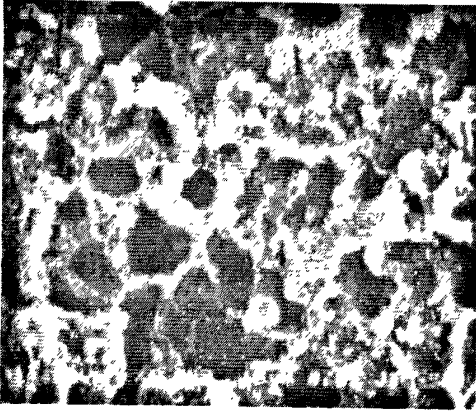


图 1-1 土壤微观结构图

Fig.1-1 The micro-structure of soil



图 1-2 软骨微观结构图

Fig.1-2 The micro-structure of articular
cartilage

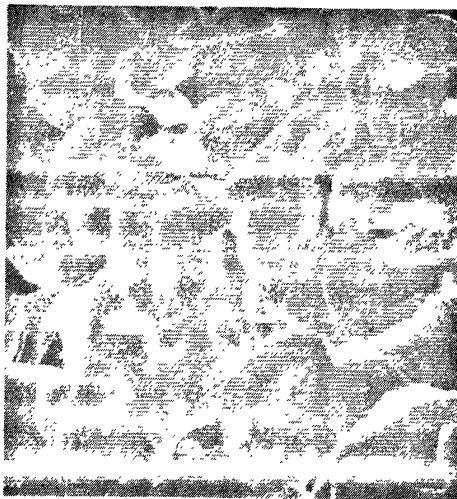


图 1-3 聚合物胶体的微观结构图

Fig. 1-3 The micro-structure of polymer gel

我们是在连续介质力学理论的框架下，描述许多常用材料的力学性能。由于我们把材料看作为一种连续分布的介质，从而忽略了材料的微观结构，得到了材料的宏观的力学性质。图 1-1、1-2 和 1-3 中分别给出了土壤、软骨和聚合物胶体的微观结构图。由图中材料的微观结构，我们可以看出以上几种材料的微观结构非常复杂，这些材料微观结构图中存在大量的空隙并且还包含由几种不同属性的物质。我们可以看到这些具有力学与其它场耦合现象的材料，其微观结构的几何尺寸各种各样一般无法用数学方法直接建模。由此我们可以推断出这些耦合效

应的根源来自这些材料的微观结构和包含多种不同属性的物质。这些材料符合多孔介质定义,一般来讲多孔介质是含有大量空隙的固体,概括的说可以把多孔介质定义为^[1]:

- (1) 多相物质所占据的一部分空间。在多相物质中至少一相不是固体。它们可以是气相或液相。固体相称为固体骨架。在多孔介质范围内没有固体骨架的那一部分空间叫做空隙空间或多孔隙空间。
- (2) 在多孔介质所占据的范围内,固体相应遍及整个多孔介质。在每一个表征单元内必须存在固体颗粒。多孔介质的一个基本特点是固体骨架的比面较大,这个特点在很多方面决定着流体在多孔介质中的形状。多孔介质的另一个主要特点是构成孔隙空间的空隙比较狭小。
- (3) 至少构成空隙空间的某些孔洞应当相互连通,以保持流体通过。这说明多孔介质有允许流体通过的连同通道。

多孔介质材料广泛存在于自然界中,几乎所有的天然材料、人造材料以及生命体都是多孔介质。由于研究领域的不同,多孔介质可分为地质多孔介质,如土壤、土体和岩体;人造多孔介质,如建筑材料、服装材料、化工材料、金属和非金属材料等;生命多孔介质如人体、动物体、植物体等都是多孔介质^[2]。在实际中,尽管不同材料中多孔介质的几何分布存在着差异,但是都可以认为它们近似具有共同特征的多孔介质。多孔介质不仅发生力学过程,在很多情况下还同时存在其他复杂的物理过程、化学过程和生物学过程,而且这些过程往往是相互影响和互为制约的。随着科学技术的进步和工程应用领域的不断扩大,生物材料的研究显得越来越重要。当多孔介质处于复杂的环境中如渗流场、温度场、应力场、电场和化学场等,这些环境对多孔介质相互作用、相互影响,从而构成了相互制约的动态平衡体系的复杂状态。

由上面的多孔介质的特征可以看出多孔介质包含的范围极广。本课题的研究对象多相介质是一种多孔复杂结构且空隙中充满含离子的水,可以看做是多孔介质。当我们研究的材料具有多场耦合效应时,如果忽略了材料的微观结构必然不能准确的研究材料的性质,所以我们材料多孔介质的方法把我们研究的材料看作由几种不同材料组成的复杂介质,对每一种材料又采用连续介质的观点把每一种材料看成均匀分布在整体材料空间的一相,并且假设所有相都重叠分布在整体材料空间,而每一相物质在整个材料中占的比例通过体积分数体现。通过这种思想,就建立一种在连续介质范围内又考虑了材料微观结构中不同相之间的相互作用混合物模型。

1.2 研究现状

为了揭示多相介质多物理场的相互作用机理, 我们需要研究多相介质的化-力学等多场耦合理论。由于固体骨架表面几何形状有关的那些特点则无法规定其数值。对空隙空间中的流动来说, 固体表面起着边界作用, 但是确定固体表面的几何形状却很难做到。一般从宏观的角度采用连续介质方法来处理多孔介质中各种现象, 而连续介质的微观力学影响只是在宏观量中体现。下面介绍采用连续介质力学方法研究多相介质的现状。

多孔介质的研究起源很早。文献^[3]提到早期对多孔介质研究做出贡献有: Euler 第一个对多孔介质做出描述, 他认为封闭多孔介质固体的弹性归结于一些存在于封闭空隙中的物质, 并且他区分了闭合和连通多孔介质; Woltman^[4]介绍了体积分数的概念, 而体分比的概念是多孔介质理论的本质; Stefan^[5]发展了混合物的连续介质力学理论, 他指出: “如果要计算混合物中的真实过程, 像一般力学一样把混合物看做一个均质材料的方法将不再适用; 方程中必须包含平衡条件和混合物中的每一个组分的运动规则。”

从 20 世纪二三十年代起, 现代学者对多孔介质材料的研究主要从两个方向进行:

第一种方向就是用假设的连续介质代替实际的多孔介质。对于这种假想的连续介质中的任一点, 我们可以把运动变量、动力变数及参数看成点的空间坐标和时间的连续函数。建立力学平衡方程与连续性方程, 然后单独引入耦合项。这种研究方法在二十世纪八十年代之前被广泛采用。Terzaghi^[6]第一个研究了含无粘液体的多孔介质材料, 即含水粘土材料。Terzaghi 经过长时间的试验和理论研究他成功的描述了这个问题的偏微分方程描述。他提出了等效应力的概念, 用公式描述了等效应力, 但是他对等效应力的概念非常混淆^[7]。Biot^[8]继承了 Terzaghi 的思想, 把含饱和和无粘液体的线弹性多孔介质的固结理论从一维扩展到了三维。到了五十年代中期 Biot 把以前的理论扩展到了粘弹性各向异性的多孔介质材料, 他希望通过发展多孔介质的基本理论产生一个闭合的理论。De^[9]等人建立了稳态与瞬态化-力耦合控制方程, 化学场应用 Nernst-Planck 通量方程描述离子传输机理, 力学场由扩展的 Darcy 定律引入渗透压力, 结合 Biot 固结连续性条件, 得到水化 H 为变量的力学方程, 以描述水凝胶的膨胀收缩特性, 并通过实验测得了未膨胀与膨胀状态下的材料常数及 pH 值对水化度的影响情况。De^[10]等人在后面的研究中将力学场改用力学平衡微分方程描述, 采用有限云法(Finite Cloud Method)对电-化-力耦合方程求解, 数值结果符合实验数据。Wallmersperger^[11]等人探索了适合电-化-力三场自身的控制方程, 用对流扩散方程描述化学场, Poisson 方程描述静电场, 力学场由动力学方程描述, 通过 Donnan

渗透压将浓度引入到力学方程中,结合 Poisson 方程,实现化学场对力学场和电场的单向耦合。Li^[12]等人采用类似于 De 的电-化-力模型,将力学控制方程用大变形公式描述,应用无量纲 Hermite Cloud Method 详细推导了求解耦合方程的过程,研究了位移的分布情况。Christian Moyne^[13]用均匀化方法描述膨胀粘土电化力耦合现象,而在均匀化过程应用了描述带电粘土颗粒和二相单价电解液的局部相互作用微观控制方程。宏观模型由 Onsager's 关系的全耦合形式、质量守恒和改进的 Terzaghi 的等效应力所决定。另外二尺度方法为等效系数提供了微观依据。重点分析建立在电化学系数和对称 Onsager 关系有效的精确局部条件上的双电层的波动和失真的影响。Ballhaus^[14]研究了化学刺激的力学机制。当改变周围的化学条件时,应用化-电-力全耦合模型研究浓度、电势和位移的改变,改变聚合物和溶液的之间的渗透压力差可以改变聚合物的几何形状。当保持离子的摩尔数不变时,改变聚合物的体积可以导致离子浓度的变化。

第二种方向把多孔介质看作是由多相组成的混合物,假定每一相都均匀分布在固体骨架形成的控制域空间,而多孔介质是由所有相在控制域空间重叠分布形成的,即控制域空间中的每一点都包含了所有相。引入体分比的概念并应用热力学理论建立各相的平衡方程。这种研究方法在二十世纪八十年代以后才被人们所关注。Fillunger^[15]第一个建立了固结问题的科学基础,他用混合理论和体分比的概念描述了已有的力学定理和理论。随后他发展了粘土和水的质量守恒和动量守恒方程,考虑了粘土和水之间的相互作用力。而且他对这个问题应用了体积分数的概念并且正确的应用了不可压缩条件。他还用公式表达了晶粒间力的本构方程。Heinrich^[16]继承了 Fullinger 的思想,1961 年 Heinrich 和 Kurt Desoyer 发展了三维固结理论基于 Fullinger 的思想。此后很长一段时间内,有关多孔介质的文献都没有应用体分比的概念。直到 1978 年 D.S. Drumheller^[17]再次应用考虑体分比概念的混合理论来解决多孔介质问题。他把体分比作为独立的参数。Bowen^[18-20]随后用热力学混合理论构建了多孔介质理论而在这个理论中考虑了体分比概念。随后的很多年里这个理论都非常有名。后来 Bowen 把多孔介质理论扩展到了可压缩材料,把体分比看作一个可变量。Mow^[21]等也用相似的方法提出了混合理论。至此多孔介质理论已经发展的比较完善了。

接下来很多人采用多孔介质理论来研究各种多孔介质,并把多孔介质理论扩展到三相、四相甚至更多相。国内应用混合物理论对材料的化学-力学耦合现象研究只有很少的论文。刘馨燕^[22]等基于混合物理论的两相多孔介质模型可以准确描述关节软骨的力学行为,研究这一模型的非线性有限元法,具体采用伽辽金加权残值法得到有限元平衡方程,编制了有限元程序,进而对关节软骨围限压缩蠕变和应力松弛行为进行了数值模拟。李德源^[23]等人基于混合物理论的两相多孔介质模型对骨组织在蠕变和松弛过程中流固耦合与力电耦合效应进行了数值研究。颜功兴^[24]等人利用两相混合理论分析了骨组织中力电耦合效应。在化学-力学耦合

现象的研究,国外有很多学者给出了具体模型。Lai^[25, 26]等人研究了含水软骨组织并取得了重要的突破。他们将软骨组织看作三相进行分析,其中固体相是主要的受力相和变形相,流体和离子相之间主要存在的摩擦作用。他们描述了软骨组织的膨胀和离子的转移,并用非线性有限元方法模拟了软骨组织的变形和膨胀。Huecke^[27-29]等采用多孔介质理论研究了湿粘土。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,孔隙水作为一相。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。Snijders^[30]等人针对多孔介质的有限变形问题,进行了一系列的二维和三维以及对称结构的有限元分析研究,并将固定电荷密度作为它的输入参数之一。他们仅考虑了唐南渗透膨胀作用,而忽略了介质内部的电流和电势场。Huyghe^[31, 32]等人建立了热-力-化-电四场耦合理论,包括带电固体相、液相、阳离子相和阴离子相,各相均满足动量方程、动量矩方程、能量方程和热力学熵不等式。通过多孔介质理论建立的四相多场情况下变形、扩散、质量传递等方程。Gajo^[33]等人研究了均匀多孔介质的电-力-化耦合模型,提出了化学固结概念,着重讨论了弹性与弹塑性本构关系。Gajo^[34]等建立了饱和粘土的两相模型,固体粘土颗粒、吸收水和盐组成固相,孔隙水和盐组成液相。描述了两相之间的质量传输、扩散。推导了弹塑性本构方程。Kaasschieter^[35]等人将四相混合理论应用于软骨组织的有限元模型,并运用迭代的方法进行求解,这一方法在一维模型结构中得到了证实。Loret^[36]等建立了关节软骨组织的电-力-化耦合的三相模型,三相分别为:由胶原质纤维组成的固相、由纤维内部水和溶解盐组成的一个液相和由纤维外部、水溶解盐和蛋白聚糖组成另一个液相。写出了关节软骨的本构方程。Loret^[37]等系统的阐述了多孔介质力-化耦合模型中的热力学理论框架,如环境对动量、能量和质量平衡方程、熵的影响。Sundaresan^[38]等建立生物膜结构的化学力学耦合模型,并写出了生物膜结构的本构方程。Loix^[39]研究了关节组织的三相多种类电-力-化模型。建立了有限元公式解决初始值和边界值问题并且模拟作用在试验样本上的力学和化学载荷产生的时间和空间各向异性场。Lu^[40-42]等人把混合物理论三相模型线性化,得到了三相混合物理论的控制方程,计算了限制压缩和非限制压缩的轴对称问题,并且与压痕试验对比得出混合物三相模型很好的符合试验结果。

以上介绍了多相介质多场耦合问题的研究现状。虽然国内外已经做了很多的研究,但是这个问题仍然是一个研究难点,也是复杂材料问题研究的前沿。不同的学者从不同的角度提出了解决方法,但对各种方法的优劣评价不一。现在多相介质的多场耦合问题也受到越来越多的学者关注。

1.3 存在问题

综合以上研究现状,多相材料多场耦合行为的研究是目前比较新的研究课题。对于多相材料的多场耦合方面的研究,许多国内外的学者无论是实验还是理论都已经做了很多的研究,但是也存在着一些问题:

- (1) 在两相介质流-固耦合问题的研究方面,由于混合物理理论公式推导比较复杂一些学者还是基于 Biot 模型来解决实际问题,还有些研究虽然应用混合物理理论来研究两相介质流-固耦合问题,但是在推导本构关系时没有给出详细过程,直接应用已有的结论。
- (2) 基于混合物理理论的两相介质流-固耦合模型大多被应用在土力学领域,因此尝试把这个模型应用到其它材料,如非环境响应水凝胶、生物组织等等,也是非常有意义的。
- (3) 在多相材料的化学-力学耦合方面,国外的一些学者对一些具体的材料进行了研究,但是由于不同材料的耦合机制一般是不同的,所以应该把混合物理理论应用到更广泛的材料领域,并建立符合具体材料性质的耦合模型。
- (4) 在国内做多相材料的化学-力学耦合研究学者很少,并且研究成果不论从数量上还是从质量上都与国外的研究有很大差距。
- (5) 现在一般通用有限元分析软件都没有计算化学-力学耦合性能模块,因此采用 COMSOL 多场耦合软件的扩展功能,采用软件提供的求解偏微分方程的弱形式模块,根据三相耦合模型建立的偏微分方程的弱形式进行有限元模拟也是有必要的。

1.4 研究内容

本课题研究了两相介质的流-固耦合效应,其中两相介质包括固相和流体相。流-固耦合效应是由于多相介质中的固体和液体相互作用产生的一种耦合效应。由混合物理理论的基本思想建立了反应两相介质性质的两相流固耦合模型,通过公式推导得出了两相材料的本构关系,然后推导了两相模型的有限元方程,最后把这种模型应用到椎间盘材料中,给出了一个数值模拟算例描述了椎间盘材料在力学载荷下的力学性质。

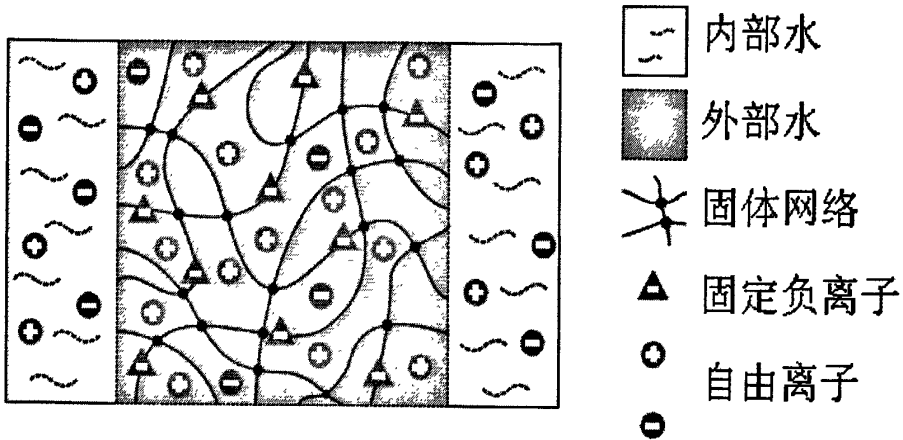


图 1-4 三相介质的结构示意图

Fig.1-4 Schematic diagram of the triphasic medium

本课题也研究了三相介质的化学-力学耦合效应，其中三相包括固相、液相和离子相，其示意图如 1-4 所示。三相介质中由于存在液相所以包含了固体和液体的相互作用的化学-力学耦合效应，而且还包含了由于离子扩散产生的唐南渗透压，这种压力产生机制是由于多相介质固相中往往含有大量的带负电的离子，每个负离子要求在其附件有一个正电荷以保持溶液的电中性。多相介质内部的总离子浓度总是大于外部溶液的浓度，所以离子之间的不平衡产生了流体孔隙压力。同时还有固相由于存在着大量的负电荷，如果在电解质溶液中，这些负离子的相互作用产生了材料的膨胀，当有正离子向材料内部扩散时，由于离子通常有一个水合外壳，即大约有四、五个水分子包围着离子，这种水河外壳减弱了材料中固定负电荷的排斥力。因此，当三相介质浸入氯化钠溶液中时，溶液中自由离子向三相介质内部扩散，材料中的正离子增加导致了材料的收缩变形。

综上所述本文的主要研究内容可以归结为如下几个方面：

- (1) 由于混合物理论的公式推导比较冗长，所以深入学习混合物理论也是本课题的研究内容之一。通过学习理清混合物理论的基本思路，建立物理现象和数学公式之间的联系也是非常重要的。
- (2) 根据混合物理论建立两相介质的流-固耦合模型，其中两相分别为：固相和液相，然后写出两相介质的流-固耦合模型有限元方程，最后把应用流-固耦合模型应用到椎间盘组织，并且给出椎间盘组织在力学载荷作用下的数值模拟结果。
- (3) 建立三相介质的化学-力学耦合模型，其中包括固相、液相和自由离子相，在这个模型中考虑了液相和固相的相互作用，并且也考虑了由于离子扩散引起的固相的变形。应用混合物理论得到整个材料的本构关系，然后推导有限元方程，最后把这个模型应用到聚合物胶体中得到一些数值结果。
- (4) 采用变分原理建立两相流-固耦合模型和三相化学-力学耦合模型有限元方

程,应用 COMSOL 软件平台提供的扩展模块,实现椎间盘、聚合物胶体和关节软骨等材料的数值模拟。

1.5 研究意义

本课题是国家自然科学基金资助项目“形状记忆聚合物及其复合材料的热-湿-力学耦合行为和器件设计原理”(项目编号:10872011)和北京市自然科学基金资助项目“基于多变量控制的智能材料与器件设计的基础理论研究”(项目编号:3092006)的一部分。

在 21 世纪,信息科技与生物科技成了前沿学科,力学的发展首先将植根于上述科技发展的沃土,同时力学的发展也将为同以往千年历史的流程一样,它首先必然适应这些生产要素发展,而信息与生物科技必然产生能够深刻描述其客观运动规律的新的力学。这样的力学一定会具有更深刻的物理学背景,必将再次与物理学、化学、分子生物学紧密结合,实现基础学科的新的回归与综合。这样的力学将会具有下列新的特征:它将是与物理学、化学、生物学的强耦合与交叉的力学;它将是跨越空间和时间的多尺度的力学;它将是非平衡态和可逆非线性过程的开放系统的热力学理论框架之内发展的力学。

本课题研究了基于混合物理论的多相介质的多场耦合问题,建立了两相介质的流-固耦合模型和三相介质的化学-力学耦合模型,这种模型体现了材料耦合效应的力学基质,得到了反应材料性质的本构关系,并用有限元方法模拟了几种材料的力学性能。本课题属于物理学、化学和力学等多学科交叉领域,符合新世纪力学发展的总体趋势,为多场耦合理论的发展做出有益的尝试。现在生物组织(如:关节软骨、肌肉组织等)的多场耦合行为已经被越来越多的学者关注,本课题对进一步研究生物组织的多场耦合行为具有一定的价值。

第二章 多相介质的混合物理论

2.1 混合物理论的简要介绍

1957 年 Truesdell 对混合物理论进行了系统的研究, 提出了质量、动量和能量守恒方程的统一处理并且讨论了热力学第二定理的可能形式^[18]。后来混合物理论得到很大发展, 而且研究范围不断扩大。扩散现象、多相流体、多孔介质、化学反应介质等问题都属于混合物理论的研究范围。

混合物理论是以连续统热力学理论和连续介质力学为基础的, 是连续统物理的一个主要的理论部分, 也是理性力学的一个分支。它是用公理化体系的方法研究多组分复合介质共同运动与多种物理、化学现象的耦合。混合物理论研究由两种以上包括固体和流体形式的物质组成的混合物中存在的力学和多场耦合问题, 这些物质的混合可以是局部和整体都均匀的混合 (混合物气体和溶液), 也可以是局部不均匀但整体均匀的混合 (如悬浮溶液和多孔介质等), 是单一物质理论的推广和扩充。它能包容混合物中的复杂因素, 把运动学、动力学、热力学、及本构理论融为一体。我们可以把混合物中如何处理多相介质的基本思想形象的概括为一下形式, 如图 2-1 所示。

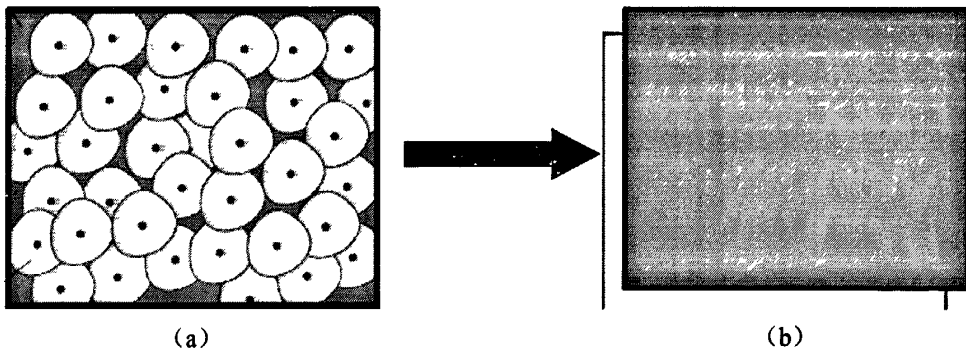


图 2-1 混合物理论基本思想的示意图
Fig.2-1 Schematic diagram of mixture theory

图 2-1 中左侧图片 a 可以看作是实际的一种包含两相介质的混合物, 其中颗粒状物质为的固体, 充满颗粒结构间隙的是液体。混合物理论将材料中的每一组分看作为均匀分布在整体材料空间的连续体, 并且多相物质重叠分布在整体材料空间且各相之间存在着相互作用, 即如图 2-1 中右侧图片 b 所示: 材料中每一相物质都占有共同的物理空间, 不同组分的质点可以占有同一空间点。经过以上混

合物理论的均匀化处理为研究不同组分相互作用的数学描述提供了方便。

混合物理论以热力学理论为基础,是对单一物质连续统理论的拓展,也称为相互作用连续介质理论,具有很好的自治性和系统性。组成混合物的单一物质是混合物的组分,混合物组分之间不仅可能存在相对运动,而且可能存在相互作用,甚至可能存在物质转化(如相变和化学反应等)。混合物理论需要分别表述整个混合物以及它的各个组分的质量和能量守恒定律以及动量和动量矩平衡定律。混合物是又几种不同性质(物理性质或化学性质)的单一物质混合而成的复杂介质。混合物理论就是研究混合物组分运动规律、相互作用规律和相互转化规律,以及混合物整体运动和变化与外界对混合物作用之间关系的理论体系。该理论有三个基本假设^[43]:

- (1) 混合物的性质完全由其组分的性质决定。
- (2) 要描述混合物某一组分的运动,只要适当考虑其他组分对该组分的作用,就可以把这个组分从混合物中分离出来。
- (3) 混合物的运动和单一物质的运动满足相同的方程。

由于混合物是由其组分的性质决定的,那么要描述某一组分的运动,只要适当考虑其他组分对该组分的各种作用,就可以将该组分与混合物的其他组分分离开来。在某一时刻,各组分的质点可同时占据空间的同一位置,而在另一时刻,这些质点又可以分别占据不同的位置。各组分的质点有自己的速度,混合物在空间各点的平均速度是此时在该空间点各组分速度的质量加权平均值。各组分在该点的扩散速度等于它的速度减去平均速度。化学反应可以使各组分的质量发生变化。每个组分应服从基本方程,如质量守恒、动相空隙介质)整体的运动与单相物质的运动满足相同的方程。

混合物有时又称相互作用的连续介质力学,它主要包括混合物运动学(混合物运动的描述方法),混合物运动的基本规律(守质量、能量和动量守恒定律,熵不等式)和混合物的本构理论(建立混合物本构方程的基本理论),同时关于熵不等式的可能形式问题一直是混合物理论中的一个重要课题。在建立混合物的本构方程(见本构关系)方面,一般可归纳为四种情况:

- (1) 在同一温度下的非化学反应连续介质;
- (2) 在不同温度下的非化学反应连续介质;
- (3) 在同一温度下的化学反应连续介质;
- (4) 在不同温度下的化学反应连续介质。

在本文中只考虑在同一温度下的非化学反应连续介质。

2.2 混合物理论中基本概念

为了说明体积分数的概念,我们假定对整个多孔介质建立一个控制域,并且空隙中的气体或液体可以在这个控制域中流动。我们进一步假设空隙是按照统计学平均分布的,并且任意的体积单元都是由材料的所有组分混合而成的。

尽管在混合物理论中考虑每一个组分的体积分数,但是混合物理论对多孔介质的描述还是一个宏观模型。在这个模型中即不考虑孔隙结构的几何尺寸也不考虑各组分的准确位置。我们假设各个组分(这些组分是相互接触的)在整个控制域上是“模糊”分布的,即每个组分都连续的分布在整個控制域中并且所有组分重叠分布在整個控制区域^[44]。我们定义多孔介质占据空间为整个控制域 B ,而控制域的边界是 ∂B ,这个边界是由混合物材料中的固相确定的。整个混合物是由 α 相组分组成的,每相都有实际的体积 v^α ,这里 α 代表第 α 相组分。为了表示体积分数的概念我们取一个单位体积元 dv ,其中每一相组分的实际体积为 dv^α ,则体积分数可以表示为^[45]:

$$\phi_\alpha = \frac{dv^\alpha}{dv} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad (2-1)$$

由上式每一相组分的体积分数定义可知体积分数是对混合物局部结构的粗略描述,并在整个控制域中所有组分的体积分数满足:

$$\sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha = 1 \quad (2-2)$$

则称这种混合物为饱和混合物,饱和混合物的组分之间没有空隙;若

$$\sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha < 1 \quad (2-3)$$

则称这种混合物为非饱和混合物,这种混合物的组分之间有空隙。

如果混合物是由一种多孔固体介质形成的固体骨架和充满固体骨架孔隙的多种液体组成的饱和混合物,那么该混合物的孔隙率为

$$n = 1 - \phi_s = \sum_{f=2}^N \phi_f \quad (2-4)$$

其中 ϕ_s 是固体组分的体积分数; ϕ_f ($f = 2, 3, \dots, N$) 分别是种孔隙流体的体积分数。 n 是单位体积混合物中流体组分所占体积,也就是单位体积混合物中固体骨架孔隙体积。混合物第 f 种流体组分的饱和度是

$$s_f = \frac{\phi_f}{(1 - \phi_s)} \quad (f = 2, 3, \dots, N) \quad (2-5)$$

显然有

$$\sum_f s_f = 1 \quad (2-6)$$

设 ρ_α 是第 α 组分的密度, 则混合物的密度可以表示为:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-7)$$

其中 ρ_α 表示单位体积混合物中第 α 组分的质量, 称为第 α 组分的体密度。单位体积第 α 组份物质的质量用 γ_α 表示。相对于体密度 ρ_α 称 γ_α 为第 α 组份的真实密度。第 α 组份体密度和真实密度的比值定义为第 α 组份的体积分数 ϕ_α , 即

$$\phi_\alpha(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{x}, t)}{\gamma_\alpha(\mathbf{x}, t)} \quad (2-8)$$

这里 ϕ_α 表示单位体积混合物中第 α 组份的体积分数。

2.3 混合物的运动学方程

考虑同时处在空间某区域的 R 中连续介质 $R^\alpha(1, 2, \dots, N)$ 形成的混合物。给混合物每一组份选定一个参考构形, 第 α 中组份质点在参考构形中的坐标(物质坐标)用 \mathbf{X}_α 表示。各组份质点的运动构成了混合物的运动和变形, 则第 α 种组份的运动方程可以表示为:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_\alpha(\mathbf{X}_\alpha, t) \quad (2-9)$$

式中 t 为时间, \mathbf{x} 为质点 \mathbf{X}_α 在 t 时刻的空间位置。该方程也称为第 α 组份的变形函数。假设各组份的运动满足连续性假设, 则方程(2-9)在空间点 \mathbf{x} 处的领域内有唯一的逆

$$\mathbf{X}_\alpha = \mathbf{X}_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-10)$$

连续性假设不仅保证每种组份的每个质点在任意时刻只能占据空间一点, 而且保证了同一组份的不同质点不能同时占据空间同一点。

质点 \mathbf{X}_α 在 t 时刻的速度和加速的分别定义为:

$$\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{x}'_\alpha = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{x}_\alpha(\mathbf{X}_\alpha, t) \quad (2-11)$$

$$\mathbf{a}_\alpha = \mathbf{x}''_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{x}_\alpha(\mathbf{X}_\alpha, t) \quad (2-12)$$

其中 $(\cdot)'_\alpha$ 表示第 α 组份运动有关的物质导数。

质点 \mathbf{X}_α 在 t 时刻的变形梯度定义为线性变换:

$$\mathbf{F}_\alpha = \text{GRAD} \mathbf{x}_\alpha(\mathbf{X}_\alpha, t) = F_{\alpha k} \mathbf{i}_k \otimes \mathbf{i}_K = \frac{\partial \mathbf{x}_\alpha}{\partial \mathbf{X}_\alpha} \mathbf{i}_k \otimes \mathbf{i}_K \quad (2-13)$$

线性变换 \mathbf{F}_α 的矩阵 $[F_\alpha]$ 可以写为:

$$[F_\alpha] = \begin{bmatrix} F_{\alpha 11} & F_{\alpha 12} & F_{\alpha 13} \\ F_{\alpha 21} & F_{\alpha 22} & F_{\alpha 23} \\ F_{\alpha 31} & F_{\alpha 32} & F_{\alpha 33} \end{bmatrix} \quad (2-14)$$

\mathbf{F}_α 的逆变换是

$$\mathbf{F}_\alpha^{-1} = \text{grad} \mathbf{X}_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-15)$$

并满足

$$\mathbf{F}_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{-1} = \mathbf{F}_\alpha^{-1} \mathbf{F}_\alpha = \mathbf{I} \quad (2-16)$$

这里 GRAD 表示关于物质坐标取梯度, grad 表示关于空间坐标取梯度, \mathbf{I} 是二阶单位张量。质点 \mathbf{X}_α 处的二阶变形梯度张量为

$$\mathbf{G}_\alpha = \text{GRAD} \mathbf{F}_\alpha \quad (2-17)$$

t 时刻空间点 \mathbf{x} 处第 α 组分的速度梯度是

$$\mathbf{L}_\alpha = \text{grad} \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-18)$$

根据链式规则有

$$\mathbf{L}_\alpha = \mathbf{F}'_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{-1} \quad (2-19)$$

\mathbf{L}_α 还可以利用变形率张量 \mathbf{d}_α 和自旋张量 \mathbf{w}_α 表示成

$$\mathbf{L}_\alpha = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_\alpha + \mathbf{L}_\alpha^T) + \frac{1}{2}(\mathbf{L}_\alpha - \mathbf{L}_\alpha^T) = \mathbf{d}_\alpha + \mathbf{w}_\alpha \quad (2-20)$$

\mathbf{d}_α 和 \mathbf{w}_α 分别表示张量 \mathbf{L}_α 的对称部分和反对称部分, \mathbf{L}_α^T 表示二阶张量 \mathbf{L}_α 的转置张量。

空间点 \mathbf{x} 处混合物的运动速度是组分速度的质量加权平均值, 定义为:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \dot{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2-21)$$

第 α 组分扩散速度 \mathbf{u}_α 是 \mathbf{v}_α 与 \mathbf{v} 的差值:

$$\mathbf{u}_\alpha(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{x}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (2-22)$$

设 Γ 是 \mathbf{x} 和 t 的函数, 它与混合物第 α 组分运动有关的物质导数定义为:

$$\Gamma'_\alpha = \frac{\partial}{\partial t} \Gamma(\mathbf{x}, t) + [\text{grad} \Gamma(\mathbf{x}, t)] \cdot \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-23)$$

2.4 混合物的守恒定律

2.4.1 混合物的质量守恒定律

以混合物所在的空间内的固定区域 R 为研究对象。区域 R 中的混合物第 α 组分中的质量守恒定律可以表示为：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho_\alpha dv = - \oint_{\partial R} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \cdot d\mathbf{s} + \int_R c_\alpha dv \quad (2-24)$$

式中 dv 是体积元； $d\mathbf{s}$ 是区域 R 边界 ∂R 上正向向外的面元矢量； c_α 是第 α 组分的质量供给量，它表示单位体积混合物中单位时间内由其他组分物质转化为第 α 组分的质量。区域 R 中混合物的质量守恒定律为：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho dv = - \oint_{\partial R} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} \quad (2-25)$$

由上面两个公式可知：

$$\sum_\alpha \int_R c_\alpha dv = 0 \quad (2-26)$$

可见混合物的质量守恒就是混合物总质量不变。

把式(2-24)~(2-26)局部化，得出第 α 组分和混合物质量守恒定律的局部形式分别为：

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = c_\alpha \quad (2-27)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2-28)$$

$$\sum_\alpha c_\alpha = 0 \quad (2-29)$$

式(2-27)还可以表示为

$$\rho'_\alpha + \rho_\alpha \text{div} \mathbf{v}_\alpha = c_\alpha \quad (2-30)$$

$$(\rho_\alpha |\det \mathbf{F}_\alpha|)' = |\det \mathbf{F}_\alpha| c_\alpha \quad (2-31)$$

推导式(2-31)时应用了等式 $(|\det \mathbf{F}_\alpha|)' = |\det \mathbf{F}_\alpha| \text{div} \mathbf{v}_\alpha$ 。把式(2-31)表示为 \mathbf{X}_α 和 t 的函数，再对时间积分就是

$$\rho_\alpha = \rho_{\alpha R} |\det \mathbf{F}_\alpha|^{-1} \exp \int_{t_0}^t \frac{c_\alpha}{\rho_\alpha} dt \quad (2-32)$$

式中 $\rho_{\alpha R}$ 是第 α 组分在 t_0 时刻参考构形中的体密度。式(2-32)表示第 α 组分质点 \mathbf{X}_α 处体密度 ρ_α 与时间和介质局部变形的关系。若第 α 组分的质量供给 $c_\alpha = 0$ ，

则式(2-32)简化为

$$\rho_\alpha |\det \mathbf{F}_\alpha| = \rho_{\alpha R} \quad (2-33)$$

第 α 组分体密度的梯度定义为:

$$\mathbf{e}_\alpha = \text{grad} \rho_\alpha \quad (2-34)$$

将式(2-33)代入 \mathbf{e}_α 表示为

$$\mathbf{e}_\alpha = |\det \mathbf{F}_\alpha|^{-1} (\text{GRAD} \rho_{\alpha R}) \mathbf{F}_\alpha^{-1} - \rho_\alpha (\mathbf{F}_\alpha^{-T} [\mathbf{G}_\alpha]) \mathbf{F}_\alpha^{-1} \quad (2-35)$$

推导过程中应用了等式 $\partial |\det \mathbf{F}_\alpha| / \partial \mathbf{F}_\alpha = |\det \mathbf{F}_\alpha| \mathbf{F}_\alpha^{-1}$ 。上式表明体密度 ρ_α 在空间的变化与组分变形和初始密度分布 $\rho_{\alpha R}$ 都有关系。当初始密度在空间均匀时, \mathbf{e}_α 只与组分的变形有关

$$\mathbf{e}_\alpha = -\rho_\alpha (\mathbf{F}_\alpha^{-T} [\mathbf{G}_\alpha]) \mathbf{F}_\alpha^{-1} \quad (2-36)$$

式中 $\mathbf{A}[\mathbf{B}] = A_{k_1 k_2 \dots k_p} B_{k_1 k_2 \dots k_p}$ 。

设有函数

$$\Gamma(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \rho_\alpha \Gamma_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (2-37)$$

可以证明

$$\rho \dot{\Gamma} = \sum_\alpha [\rho_\alpha \Gamma'_\alpha - \text{div}(\rho_\alpha \Gamma_\alpha \mathbf{u}_\alpha) + c_\alpha \Gamma_\alpha] \quad (2-38)$$

如果第 α 组分物质不可压缩, 则其真实密度为常数。利用式(2-8), 式(2-30)~式(2-36)简化为关于第 α 组分体积分 ϕ_α 的方程, 可以写为:

$$\phi'_\alpha + \phi_\alpha \text{div} \mathbf{v}_\alpha = \frac{c_\alpha}{\gamma_\alpha} \quad (2-39)$$

$$(\phi_\alpha |\det \mathbf{F}_\alpha|)' = |\det \mathbf{F}_\alpha| \frac{c_\alpha}{\gamma_\alpha} \quad (2-40)$$

$$\phi_\alpha = \phi_{\alpha R} |\det \mathbf{F}_\alpha|^{-1} \exp \left(\frac{1}{\gamma} \int_0^t \frac{c_\alpha}{\phi_\alpha} dt \right) \quad (2-41)$$

$$\phi_\alpha |\det \mathbf{F}_\alpha| = \phi_{\alpha R} \quad (c_\alpha = 0) \quad (2-42)$$

$$\text{grad} \phi_\alpha = |\det \mathbf{F}_\alpha|^{-1} (\text{GRAD} \phi_{\alpha R}) \mathbf{F}_\alpha^{-1} - \phi_\alpha (\mathbf{F}_\alpha^{-T} [\mathbf{G}_\alpha]) \mathbf{F}_\alpha^{-1} \quad (2-43)$$

$$\text{grad} \phi_\alpha = -\phi_\alpha (\mathbf{F}_\alpha^{-T} [\mathbf{G}_\alpha]) \mathbf{F}_\alpha^{-1} \quad (\text{GRAD} \phi_{\alpha R} = 0) \quad (2-44)$$

这里 $\phi_{\alpha R}$ 是第 α 组分在 t_0 时刻参考构形中的体积分。

有时描述混合物两种组分的相对运动(如多孔介质空隙流体相对于固体骨架的运动)有意义。此时把式(2-30)改写为:

$$\left(\det \mathbf{F}_s \rho_f\right)'_s = \text{DIV} \left\{ \det \mathbf{F}_s \rho \mathbf{F}_s^{-1} (\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) \right\} + |\det \mathbf{F}_s| c_f \quad (2-45)$$

式中 $\det \mathbf{F}_s \rho_f$ 式在 s 组分参考构形单位体积中的第 f 组分物质质量; $\left\{ \det \mathbf{F}_s \rho \mathbf{F}_s^{-1} (\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) \right\}$ 式第 f 组分流过第 s 组分物质面元的质量通量; $|\det \mathbf{F}_s| c_f$ 是在 s 组分参考构形单位体积内第 f 组分的质量供给量。式(2-45)的物理意义是显而易见的,它是在 s 组分参考构形中对第 f 组分质量守恒定律的描述。若 $\mathbf{v}_f = \mathbf{v}_s$, 则式(2-45)对时间的积分就是

$$\rho_f = \rho_{fR} |\det \mathbf{F}_s|^{-1} \exp \int_0^t \frac{c_f}{\rho_f} dt \quad (2-46)$$

上式与式结合则有:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{\rho_{fR}}{\rho_{sR}} \exp \left[\int_0^t \left(\frac{c_f}{\rho_f} - \frac{c_s}{\rho_s} \right) dt \right] \quad (2-47)$$

此式对在 s 组分参考构形中研究第 f 组分体积密度随时间变化非常有用。

2.4.2 混合物的动量守恒定律

区域 R 内第 α 组分的动量守恒定律和混合物的动量守恒定律分别表示为:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha d\mathbf{v} = - \oint_{\partial R} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha (\mathbf{v}_\alpha \cdot d\mathbf{s}) + \oint_{\partial R} \mathbf{t}_\alpha d\mathbf{s} + \int_R (\rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha + \mathbf{p}_\alpha) d\mathbf{v} \quad (2-48)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho \mathbf{v} d\mathbf{v} = - \oint_{\partial R} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}) + \oint_{\partial R} \mathbf{t} d\mathbf{s} + \int_R \rho \mathbf{b} d\mathbf{v} \quad (2-49)$$

式中 \mathbf{t}_α 是第 α 组分的偏应力张量, 它表示区域 R 外的混合物通过边界 ∂R 对区域 R 内第 α 组分的作用力; \mathbf{p}_α 是第 α 组分动量供给, 表示区域 R 内其他组分对第 α 组分的动量作用, 又称为局部体力或内体力; \mathbf{b}_α 是第 α 组分的外体力密度; \mathbf{t} 是混合物的应力张量定义为:

$$\mathbf{t} = \sum_\alpha (\mathbf{t}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \otimes \mathbf{u}_\alpha) \quad (2-50)$$

上式定义的混合物应力张量 \mathbf{t} 满足:

$$\mathbf{t} - \rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} = \sum_\alpha (\mathbf{t}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \otimes \mathbf{u}_\alpha) \quad (2-51)$$

混合物应力张量的内部部分是:

$$\mathbf{t}_1 = \sum_\alpha \mathbf{t}_\alpha \quad (2-52)$$

混合物外体力密度 \mathbf{b} 与第 α 组分的外体力密度 \mathbf{b}_α 的关系是:

$$\rho \mathbf{b} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha} \quad (2-53)$$

应用式(2-27), 动量守恒定律式(2-48)和式(2-49)的局部形式分别是:

$$\rho_{\alpha} \mathbf{v}'_{\alpha} + c_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} = \operatorname{div} \mathbf{t}_{\alpha} + \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{p}_{\alpha} \quad (2-54)$$

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = \operatorname{div} \mathbf{t} + \rho \mathbf{b} \quad (2-55)$$

比较以上两式可得

$$\sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} = 0 \quad (2-56)$$

上式说明: 各组分之间的相互作用对混合物整体运动没有影响。式和式等价都是混合物动量守恒的表达。

2.4.3 混合物的能量守恒定律

区域 R 内第 α 组分的能量守恒定律和混合物的能量守恒定律分别表示为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho_{\alpha} \left(\varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} v_{\alpha}^2 \right) dv = & - \oint_{\partial R} \rho_{\alpha} \left(\varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} v_{\alpha}^2 \right) \mathbf{v}_{\alpha} \cdot d\mathbf{s} + \oint_{\partial R} (\mathbf{t}_{\alpha}^T \mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{q}_{\alpha}) \cdot d\mathbf{s} \\ & + \int_R (\rho_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} + \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{b}_{\alpha} + \hat{\varepsilon}_{\alpha}) dv \end{aligned} \quad (2-57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) dv = & - \oint_{\partial R} \rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} + \oint_{\partial R} (\mathbf{t}^T \mathbf{v} - \mathbf{q}) \cdot d\mathbf{s} \\ & + \int_R (\rho \mathbf{r} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{b}) dv \end{aligned} \quad (2-58)$$

式中 ε_{α} 是第 α 组分的内能密度 (不包括动能); \mathbf{q}_{α} 是第 α 组分的偏热流量矢量; \mathbf{r}_{α} 是第 α 组分的外热供给量; $\hat{\varepsilon}_{\alpha}$ 是对第 α 组分的能量供给量。 ε 是混合物的能量密度, 定义为

$$\varepsilon = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \left(\rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} u_{\alpha}^2 \right) \quad (2-59)$$

并满足

$$\rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} v^2 \right) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \left(\varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} v_{\alpha}^2 \right) \quad (2-60)$$

ε 的内部部分是

$$\varepsilon_I = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \quad (2-61)$$

\mathbf{q} 是混合物的热量通量矢量, 其定义为

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} u_{\alpha}^2 \mathbf{u}_{\alpha} \quad (2-62)$$

其中 $\mathbf{q}_0 = \sum_{\alpha} (\mathbf{q}_{\alpha} - \mathbf{t}_{\alpha}^T + \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha})$

r 是混合物外热供给量密度, 其定义为

$$r = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (r_{\alpha} + \mathbf{b}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha}) \quad (2-63)$$

并满足

$$\rho(r + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v}) = r = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (r_{\alpha} + \mathbf{b}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}) \quad (2-64)$$

能量守恒方程式(2-57)和(2-58)的局部形式分别为:

$$\rho_{\alpha} \varepsilon'_{\alpha} + c_{\alpha} \left(\varepsilon'_{\alpha} - \frac{1}{2} v_{\alpha}^2 \right) = \text{tr}(\mathbf{t}_{\alpha}^T \mathbf{L}_{\alpha}) - \text{div} \mathbf{q}_{\alpha} + \rho_{\alpha} r_{\alpha} + \hat{\varepsilon}_{\alpha} - \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} \quad (2-65)$$

$$\rho \dot{\varepsilon} = \text{tr}(\mathbf{t}^T \mathbf{L}) - \text{div} \mathbf{q} + \rho r \quad (2-66)$$

式中 \mathbf{L} 是混合物的速度梯度

$$\mathbf{L} = \text{grad} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} \mathbf{L}_{\alpha} + \mathbf{u}_{\alpha} \otimes \text{grad} \rho_{\alpha}) \quad (2-67)$$

利用式(2-20), 式(2-65)改写为

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha} \varepsilon'_{\alpha} + c_{\alpha} \left(\varepsilon'_{\alpha} - \frac{1}{2} v_{\alpha}^2 \right) = \\ \text{tr}(\mathbf{t}_{\alpha}^T \mathbf{d}_{\alpha}) - \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{M}_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}) - \text{div} \mathbf{q}_{\alpha} + \rho_{\alpha} r_{\alpha} - \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} + \hat{\varepsilon}_{\alpha} \end{aligned} \quad (2-68)$$

与方程(2-66)等价的方程是

$$\sum_{\alpha} \hat{\varepsilon}_{\alpha} = 0 \quad (2-69)$$

这也是混合物的能量守恒方程。

2.4.4 混合物的熵不等式

熵不等式的公理认为: 总熵的时间变化率永远不小于经过物体表面的熵流入和由体源所补充的熵之和。我们假定这对所有独立的过程以及物体的所有组分都成立。

混合物的第 α 组分定义熵密度 $\eta_{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ 和温度 $\theta_{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ 以后, 第 α 组分的熵增率 $\hat{\eta}_{\alpha}$ 满足方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho_\alpha \eta_\alpha dv = - \oint_{\partial R} \rho_\alpha \eta_\alpha \mathbf{v}_\alpha \cdot d\mathbf{s} - \oint_{\partial R} \frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} \cdot d\mathbf{s} + \int_R \frac{\rho_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} dv + \int_R \hat{\eta}_\alpha dv \quad (2-70)$$

其局部形式是

$$\hat{\eta}_\alpha = \rho_\alpha \eta'_\alpha + c_\alpha \eta_\alpha + \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} \right) - \frac{\rho_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} \quad (2-71)$$

按照 Truesdell^[46]的观点, 对混合物各组分的熵增率 $\hat{\eta}_\alpha$ 不作任何限制, 只要求混合物的总熵增率非负。这就是混合物的耗散公理, 也是混合物热力学系统的 Clausius-Duhem 不等式可以表示为:

$$\sum_\alpha \hat{\eta}_\alpha \geq 0 \quad (2-72)$$

把式(2-71)代入式(2-72), 可以得到

$$\sum_\alpha \left(\rho_\alpha \eta'_\alpha + c_\alpha \eta_\alpha + \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} \right) - \frac{\rho_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} \right) \geq 0 \quad (2-73)$$

或

$$\rho_\alpha \dot{\eta} + \sum_\alpha \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} + \rho_\alpha \eta_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) - \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} \geq 0 \quad (2-74)$$

式中混合物的熵密度 η 是

$$\eta = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \rho_\alpha \eta_\alpha \quad (2-75)$$

应用式(2-65)消去式(2-73)中的 $\rho_\alpha r_\alpha$ 项, 可以得出简化的混合物熵不等式:

$$\sum_\alpha \frac{1}{\theta_\alpha} \left[\rho_\alpha (\eta'_\alpha \theta_\alpha - \varepsilon'_\alpha) + \operatorname{tr}(\mathbf{t}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha) - \frac{\mathbf{q}_\alpha \cdot \operatorname{grad} \theta_\alpha}{\theta_\alpha} + \hat{\varepsilon}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha - c_\alpha (\eta_\alpha \theta_\alpha - \varepsilon_\alpha + \frac{1}{2} v_\alpha^2) \right] \geq 0 \quad (2-76)$$

引入 Helmholtz 自由能 (Helmholtz free energy) 密度 ψ_α

$$\psi_\alpha = \varepsilon_\alpha - \theta_\alpha \eta_\alpha \quad (2-77)$$

式(2-76)又能改写为:

$$\sum_\alpha \frac{1}{\theta_\alpha} \left[-\rho_\alpha (\psi'_\alpha + \eta_\alpha \theta'_\alpha) + \operatorname{tr}(\mathbf{t}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha) - \frac{\mathbf{q}_\alpha \cdot \operatorname{grad} \theta_\alpha}{\theta_\alpha} + \hat{\varepsilon}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha - c_\alpha (\psi_\alpha - \frac{1}{2} v_\alpha^2) \right] \geq 0 \quad (2-78)$$

对于单一温度的混合物各组分温度相同, 即

$$\theta_\alpha(\mathbf{x}, t) = \theta(\mathbf{x}, t) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad (2-79)$$

根据恒等式(2-23), 有

$$\theta'_\alpha = \dot{\theta} + \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}_\alpha \quad (2-80)$$

式中 $\mathbf{g} = \text{grad}\theta(\mathbf{x}, t)$

熵不等式(2-78)简化为:

$$\begin{aligned} & \sum_\alpha \rho_\alpha \psi'_\alpha - \rho \eta \dot{\theta} + \text{tr} \left[\sum_\alpha (\mathbf{t}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha) \right] - \frac{\mathbf{g}}{\theta} \cdot \sum_\alpha (\mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha \eta_\alpha \theta \mathbf{u}_\alpha) \\ & - \sum_\alpha \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha - \sum_\alpha c_\alpha \left(\psi_\alpha - \frac{1}{2} v_\alpha^2 \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (2-81)$$

推导过程中使用了式(2-22)和式(2-56)。

2.5 混合物的本构理论

2.5.1 本构方程的基本要求

运动学的基本定律, 质量守恒、动量守恒、能量守恒以及熵原理对任何类型的介质不论其内部本构方程如何都是成立的。当具有同样质量和几何形状的物质承受同样的外部作用时却有不同的响应, 例如大多数的固体在小的压力作用下变形是很小的, 而流体则要取决于其容器的形状。物质的内部本构关系是造成这些物质产生不同响应的原因。在连续介质力学中, 不涉及物质的原子结构, 而主要讨论物质的宏观性质。

物质的特性是通过包含适合于每一种物质并限定在一定范围之内的本构变量的本构方程来阐明的。一个本构方程定义一种理想物质并且在本构变量的选择中以及在本构方程的阐述中, 必须满足某些物理和数学的前提。目前还没有一个明确的规律能够提供一给定的物质所需要的全部变量。在物质的描述中, 同时也需要依赖与外部场和所涉及的现象范围的先验知识的物质性质, 没有这些知识也是不能说明物质的本构属性。例如, 常见的固体由于移去外部载荷, 其可以回到原来的无应力构形, 则我们把这种固体处理成弹性固体。然而根据日常的观察, 我们知道一旦当外部载荷超出某一极限时, 所有的固体都将产生一定的永久变形。于是可知弹性理论的范围是由载荷的这个极限或确切的说是由应力的局部状态的极限所确定的。所以弹性理论只是在应力状态的一定范围内才能预示出一种给定物质的性质, 在应力状态超出这个范围时这种物质的性能将用一组新的本构方程表示, 如: 塑性本构方程。类似地, 由于变形一种固体材料也可以显示出电学的现象, 例如压电性。为了描述这种现象, 在我们的本构方程中还必须包含其它的本构变量。因此, 一种本构理论只是用来描述一种给定物质的一些少数明确的物理现象。

本构理论可以利用统计力学的方法建立。在这种方法中,物质被认为是由于内部分子力而引起的互相的原子和分子组成的。内部分子力的性质是不知道的,而且原子的运动是不规则的,因此这种方法只适合非常简单或理想的情况,如:理想气体。在本构变量的选择中,统计力学的方法可以提供直观的指导。热力学和物理学的其它分支在这方面也是有重要的指导作用。

目前还没有一个系统方法能够明确的指出物质所需要的基本本构变量。但是有一些指导性的原则可以用来排除本构方程中的某些变量。

2.5.2 本构理论的公理系统

(1) 因果公理^[47-49]

在物体的每一个热力学状态中,我们把物体的物质点的运动和它们的温度看成是自明的可测效应,而把熵不等式和平衡方程中的其余量(不是由运动或温度得来的量)看成是相关本构变量。因果性公理的目的在于选择变化范围有限的物质的独立本构变量。开始我们可以选择一些可测变化的一组独立的量作为物体中所发生的效应。于是这一组量便构成物质中某类物理和化学现象的可测的独立变量。一旦选定了独立变量之后,其余的那些不是从本构变量中得来的便是相关本构变量。

(2) 决定性公理

在时刻 t 物体 B 中的物质点 X 处,热力学本构函数 $(t, \mathbf{q}, \varepsilon, \eta)$ 的值由 B 中所有的物质点的运动和温度的历史决定。决定性公理是一个排除原理。它排除 X 初的物质性能对于物体外部的任何点以及任何时间的依赖性。只要物体所有过去的运动是已知的,那么涉及物体性能的未来现象就是完全被决定和可测的。

(3) 等存在性公理

对于所有的本构泛函都应该用同样的独立本构变量来表示,直到推出与之相反的结果为止。这个公理是预防性公理,其表明在用相容性公理和各种近似消去本构泛函中的一些变量之前,在所有的本构函数中我们应采用相同的独立本构变量。

(4) 客观性公理

本构方程对于空间参考标架的刚性运动必须是形式不变量。这个公理是显然成立的,物质性质与观察者的运动无关。

(5) 物质不变形公理

物体中物质点的结晶方向性引起物质性质的某些对称性。例如:当物质坐标 (X_1, X_2, X_3) 变为 $(X_1, X_2, -X_3)$ 时,本构泛函可以不改变它们的形式。这表示物质

参考标架关于平面 $X_3 = 0$ 对称。这个条件可以推出施加于本构方程上的限制。

(6) 邻域公理

独立本构变量在离 X 较远的物质点的值不明显地影响相关本构变量在 X 处的值。

(7) 记忆公理

本构变量在远离现在的过去时刻的值不明显的影响本构函数的值。

(8) 相容性公理

所有本构方程必须是与连续统力学的基本原理相容的, 即它们必须服从质量守恒定律、动力平衡、能量守恒原理以及熵不等式。

2.5.3 混合物的本构假设

对于给定的混合物系统, 如果外力密度 \mathbf{b}_α 和外供热量 r_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) 已知, 那么守恒方程式(2-30)、式(2-54)、式(2-56)和式(2-65)及熵不等式(2-73)包含的未知函数有 $\rho_\alpha, c_\alpha, \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{t}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, \mathbf{M}_\alpha, \varepsilon_\alpha, \eta_\alpha$ 和 θ_α ($1, 2, \dots, N$)。若把组分质量守恒方程(2-30)、动量守恒方程(2-54)、动量矩守恒方程(2-56)和能量守恒方程(2-65)分别看作关于 $\rho_\alpha, \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{M}_\alpha$ 和 θ_α 的方程, 并且关于 $c_\alpha, \mathbf{t}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, \varepsilon_\alpha, \mathbf{q}_\alpha, \hat{\varepsilon}_\alpha$ 和 η_α ($1, 2, \dots, N$) 的本构方程已知, 则守恒方程和本构方程的数目与其中包含的未知函数的数目相同, 就可以对具体的边值问题进行求解。当然本构方程还应该满足这些守恒定律、熵不等式和本构公理的要求。

假定讨论单一温度混合物, 并且假定组分之间物质量转换, 即 $c_\alpha = 0$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$)。对于这样的混合物, 组分各守恒方程简化为:

$$\rho'_\alpha + \rho_\alpha \operatorname{div} \mathbf{v}_\alpha = 0 \quad (2-82)$$

$$\rho_\alpha \mathbf{v}'_\alpha = \operatorname{div} \mathbf{t}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha + \mathbf{p}_\alpha \quad (2-83)$$

$$\mathbf{t}_\alpha - \mathbf{t}_\alpha^T = \mathbf{M}_\alpha \quad (2-84)$$

$$\rho_\alpha \varepsilon'_\alpha = \operatorname{tr}(\mathbf{t}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha) - \operatorname{div} \mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha r_\alpha + \hat{\varepsilon}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \quad (2-85)$$

简化后的混合物熵不等式(2-73)为:

$$\sum_\alpha \left[-\Psi'_\alpha - \rho_\alpha \eta_\alpha \dot{\theta} - \operatorname{tr}(\rho_\alpha \mathbf{K}_\alpha \mathbf{L}_\alpha) - \frac{\mathbf{g}}{\theta} \cdot (\mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha \eta_\alpha \theta \mathbf{v}_\alpha) - \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \right] \geq 0 \quad (2-86)$$

式中

$$\Psi_\alpha = \rho_\alpha \psi_\alpha \quad (2-87)$$

$$\rho_\alpha \mathbf{K}_\alpha = \Psi_\alpha \mathbf{I} - \mathbf{t}_\alpha^T \quad (2-88)$$

Ψ_α 是单位体积混合物中第 α 组分的自由能, \mathbf{K}_α 是第 α 组分的化学势张量。

混合物是一个开放的热力学系统, 其中发生的任何变化过程都是热运动过程, 这个热运动过程用函数

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}_\alpha, t), \quad \theta(\mathbf{x}, t) \quad (\alpha=1, 2, \dots, N) \quad (2-89)$$

描述。每一个给定的热运动过程必然有一个热力学过程与之伴随, 热力学过程用两组函数描述。一组函数描述发生在混合物各组分内部的热力学过程, 如

$$\begin{aligned} & \mathbf{t}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{q}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \varepsilon_\alpha(\mathbf{x}, t), \\ & \eta_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{b}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad r_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (\alpha=1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (2-90)$$

另一组函数描述混合物组分之间相互作用, 如

$$c_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{M}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \hat{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad \hat{\eta}_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (\alpha=1, 2, \dots, N) \quad (2-91)$$

本构关系描述热力学函数(2-90)和(2-91)与热运动函数(2-89)之间的关系, 本构关系的函数表示就是本构方程。本构关系是建立在本构公理基础之上的, 通常应用比较广泛的本构公理有 Eringen 的八公理体系和 Noll 的三公理体系, 前者包含的物理现象相当多, 后者则是本构公理的核心部分。本书在建立本构关系时, 应用最常用的几条本构公理是: 1、确定性公理; 2、等存在公理; 3、局部作用公理; 4、物质标价误差公理。根据前三条公理, 包括弹性、热传导、扩散、粘性和浮力效应的均匀混合物本构方程假设为:

$$(\Psi_\alpha, \eta_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, \mathbf{t}_\alpha, \mathbf{M}_\alpha, \mathbf{q}_\alpha) = f(\theta, \mathbf{g}, \mathbf{F}_b, \mathbf{F}_b', \mathbf{G}_b, \mathbf{v}_b) \quad (\alpha, b=1, 2, \dots, N) \quad (2-92)$$

对于具体问题, 还要用物质标价无差异公理和熵不等式对本构方程(2-92)进行简化。

2.6 本章小结

本章为以下各章的理论基础, 这里主要简要介绍了基于热力学框架下的混合物理论中的基本概念、质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程和熵不等式, 不仅写出了关于每一相的基本守恒方程和熵不等式, 而且还写出了整体混合物的基本守恒方程和熵不等式。最后总结了文献中的基于热力学框架下的本构方程满足的基本公理和假设, 把混合物的本构理论应用到整个混合物中, 从而整理出了混合物理论的本构方程。

第三章 两相介质流-固耦合模型及数值模拟

3.1 引言

在现实应用中有很多材料是流体和固体混合的材料,例如:饱和土、泡沫材料、椎间盘、软骨等等。当此类材料受到力学载荷作用时,其内部流体会在固体框架中流动,也有可能离开固体所形成的材料区域。对于此类材料的研究较早的比较成功的研究是 Biot^[7] 流-固耦合理论,将饱和多孔介质处理为一个弹性体应力与孔隙流流动的耦合问题,已广泛应用于土壤力学中,解决了许多重大的实际问题。郑家栋^[50]等应用经典变分原理推导了 Biot 流-固耦合问题的有限元方程,并分析土坝的固结问题。黄传志^[51]等给出了二维 Biot 固结问题的孔隙水压力、应力和位移的解析解。Perie 等^[52]研究了髓核与纤维环的线性与非线性特性,并进行了应力松弛实验观察弹性模量与渗透率的变化情况。以上研究基于 Biot 流-固耦合理论,这种理论在本构方程中引入了等效应力的概念,并成功描述了兩相流固耦合材料的行为,但是这种理论上的假设没有数学上和公理系统的支持。因为这一类材料既包含固体又包含液体所以不能简单的用单相物质的研究方法来研究此类物质。

近代混合理论的发展为这种两相流-固耦合材料的本构方程推导提供了数学上的依据,并且也为 Biot 流-固耦合理论可行性提供了理论上的支持。我们应用混合物理论把此类材料分为固相和液相,假定各相连续的重叠的分布在整個材料区域,而每一相组分所占的比例用体积分数来表示。现在应用混合物理论对具体材料的研究也有一些。李晋唐^[53]对关节软骨中的流-固耦合问题研究做了综述介绍了关节软骨的一些实验方法和理论研究,同时指出单相理论不能回答诸如在受到载荷后空隙间液体如何运动以及随着液体的挤出固体基质的应力如何变化问题,然后给出了简化后的基于混合物理论的关节软骨的本构方程,但是没有给出具体的推导和简化过程。黄义等^[43]研究了饱和土的流-固耦合问题,比较系统的推导了流-固耦合本构方程并与以前文献中的混合物理论比较得出了相同结论。Mow 等^[54]建立了关节软骨的两相模型并推导了在有限变形和无穷小变形时的本构方程,并考虑了关节软骨中的非线性渗透问题。刘占芳等^[55]针对孔隙度较大的硅橡胶材料在压缩情况下的大变形,提出了可描述此类可压橡胶材料力学行为的应变能密度函数,推导了硅橡胶材料的本构方程。利用硅橡胶材料的单轴压缩实验进行了材料参数拟合,讨论了多孔硅橡胶的孔隙度和体积变形对压缩性能的影响。

本章在以前两相（包括固相 s 和液相 f ）流-固耦合研究的基础上总结应用混合物理论推导具体材料问题的一般思路，并推导了包含不可压缩固体和不可压缩无粘性液体的两相介质的流-固耦合的本构方程。

3.2 两相流-固耦合介质的基本守恒方程

根据第二章介绍的混合物的基本守恒方程，并且忽略组分之间的质量供给（即忽略混合物中不同组分之间的化学反应），两相流固耦合材料的第 α 组分的质量守恒方程、线性动量方程、动量矩方程和能量方程可以写为：

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_\alpha \dot{\mathbf{x}}_\alpha = 0 \quad (3-1)$$

$$\rho_\alpha \ddot{\mathbf{x}}_\alpha = \operatorname{div} \mathbf{T}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha + \hat{\mathbf{p}}_\alpha \quad (3-2)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha - \mathbf{T}_\alpha^T \quad (3-3)$$

$$\rho_\alpha \dot{\varepsilon}_\alpha = \operatorname{tr} \mathbf{T}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha - \operatorname{div} \mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha r_\alpha + \hat{\varepsilon}_\alpha \quad (3-4)$$

其中 $\alpha = s, f$ 代表混合物中第 α 组分； \mathbf{T}_α 是第 α 组分偏应力张量； \mathbf{b}_α 是第 α 组分的外部偏体力密度； $\hat{\mathbf{p}}_\alpha$ 是混合物中其它相对第 α 组分的动量供给； $\hat{\mathbf{M}}_\alpha$ 是混合物中其它相对第 α 组分的动量矩供给； $\dot{\varepsilon}_\alpha$ 是第 α 组分的内部偏能量密度； \mathbf{L}_α 表示第 α 相的速度梯度； \mathbf{q}_α 是第 α 组分偏热流矢量； r_α 是第 α 组分的产生应密度； $\hat{\varepsilon}_\alpha$ 是其它组分对第 α 组分的能量供给。由式(3-1)中我们可以看出忽略了固相与液相之间的质量供给。

根据上面第 α 组分的质量守恒方程、动量守恒方程、动量矩守恒方程和能量守恒方程，我们可以推导出混合物的动量守恒方程(3-5)、动量矩守恒方程(3-6)和能量守恒方程(3-7)。

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b} \quad (3-5)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T \quad (3-6)$$

$$\rho \dot{\varepsilon}_I = \operatorname{tr} \sum_{\alpha=1}^2 \mathbf{T}_\alpha^T \mathbf{L}_\alpha - \operatorname{div} \mathbf{k} - \sum_{\alpha=1}^2 \mathbf{u}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}_\alpha + \rho r \quad (3-7)$$

其中应力张量

$$\mathbf{T} = \sum_{\alpha=1}^2 (\mathbf{T}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \otimes \mathbf{u}_\alpha) \quad (3-8)$$

外部体力密度

$$\mathbf{b} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^2 \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha \quad (3-9)$$

内能密度的内部部分

$$\varepsilon_I = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^2 \rho_\alpha \varepsilon_\alpha \quad (3-10)$$

热流量

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^2 (\mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha \varepsilon_\alpha \mathbf{u}_\alpha) \quad (3-11)$$

热供给密度

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^2 \rho_\alpha \mathbf{r}_\alpha \quad (3-12)$$

应力 \mathbf{T} 的内部部分:

$$\mathbf{T}_I = \sum_{\alpha=1}^2 \mathbf{T}_\alpha \quad (3-13)$$

有式(3-6)和式(3-8)可知 \mathbf{T}_I 是对称的。

如果 η_α 表示两相混合物材料的第 α 组分的熵密度, 则两相混合物材料总体的熵密度:

$$\eta(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \eta_\alpha(\mathbf{x}, t) \quad (3-14)$$

那么两相混合物的熵不等式可以表示为:

$$\rho \dot{\eta} + \operatorname{div} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} + \rho_\alpha \eta_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\rho_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} \geq 0 \quad (3-15)$$

其中 θ_α 是代表第 α 组分的温度。因为我们假设每一组分都有相同温度, 两相混合物的熵不等式(3-15)又可以改写为:

$$\rho \dot{\eta} + \operatorname{div} \left\{ \frac{1}{\theta} \left(\mathbf{k} - \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \psi_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) \right\} - \rho r \geq 0 \quad (3-16)$$

其中 ψ_α 表示混合物中第 α 组分的偏 Helmholtz 自由能密度, 其定义为:

$$\psi_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} - \theta \eta_{\alpha} \quad (3-17)$$

如果我们把能量守恒方程(3-7)代入到熵不等式(3-16)消去 r ，那么可以得到如下形式：

$$-\sum_{\alpha=1}^N \dot{\Psi}_{\alpha} - \rho \eta \dot{\theta} - \text{tr} \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mathbf{K}_{\alpha} \mathbf{L}_{\alpha} - \frac{\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}}{\theta} - \sum_{\alpha=2}^N (\dot{\mathbf{x}}_{\alpha} - \dot{\mathbf{x}}_1) \cdot \hat{\mathbf{p}}_{\alpha} \geq 0 \quad (3-18)$$

其中 \mathbf{K}_{α} 为两相混合物的第 α 组分的化学势张量，可以表示为

$$\mathbf{K}_{\alpha} = \psi_{\alpha} \mathbf{I} - \frac{\mathbf{T}_{\alpha}^{\text{T}}}{\rho_{\alpha}} \quad (3-19)$$

Ψ_{α} 是两相混合物的第 α 组分的自由能，可以写为以下形式：

$$\Psi_{\alpha} = \rho_{\alpha} \psi_{\alpha} \quad (3-20)$$

\mathbf{g} 是混合物温度的空间梯度，其形式为：

$$\mathbf{g} = \text{grad} \theta \quad (3-21)$$

\mathbf{h} 的形式为：

$$\mathbf{h} = \mathbf{k} - \sum_{\alpha=1}^N \Psi_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} \quad (3-22)$$

3.3 不可压缩条件对混合物的约束

在混合物理论中，材料的不可压缩代表的意义不同与单相材料的不可压缩性，其意义要复杂一些。如果假设混合物材料中的第 α 组分是不可压缩的，那么第 α 组分的真实密度 γ_{α} 是一个常数，但是在混合物理论中第 α 组分的体积密度 ρ_{α} 却不是一个常数。当所有相的真实密度 $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N$ 都是常数，则混合物材料中的每个组分在变形前和变形后所占的体积不变。如图 3-1 所示， a 表示一个单位体积的混合物，其中斜线填充部分可以看作是固相，其它空隙被液相充满。我们假定固相是不可压缩材料，则在变形后的当前构形中固相的体积不发生变化，但是可以明显看出由于材料中的空隙发生了变化导致变形前和变形后的固相的体积密度发生了变化。

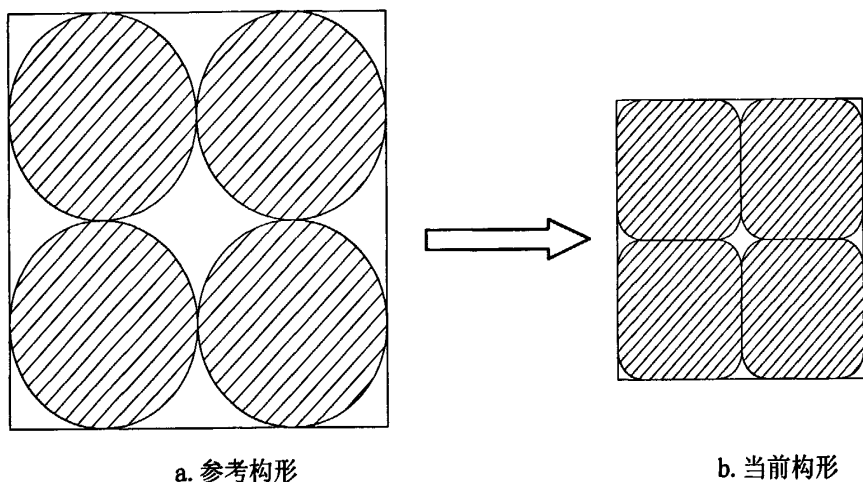


图 3-1 两相介质不可压缩性示意图

Fig.3-1 Schematic diagram of the incompressible of the biphasic medium

假定两相混合物中固相和液相都是不可压缩材料,则混合物的质量守恒方程式(3-1)容易改写为:

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + \text{div} \phi_\alpha \dot{\mathbf{x}}_\alpha = 0 \quad (3-23)$$

可以容易导出混合物的质量守恒方程的等效形式,如:

$$\phi_\alpha |\det \mathbf{F}_\alpha| = \phi_{\alpha R} \quad (3-24)$$

将上式代入到饱和条件式(2-2)中,可以得到如下形式:

$$\phi_{sR} |\det \mathbf{F}_s|^{-1} + \phi_f = 1 \quad (3-25)$$

其中 ϕ_{sR} 代表参考构形中固相的体积分数; \mathbf{F}_s 是固相的变形梯度。由上式(3-25)可以看出 \mathbf{F}_s, ϕ_f 不是相互独立的,即不可压缩条件对质量守恒方程产生了约束。对上式取导数可以得到:

$$\sum_{\alpha=1}^N (\phi_\alpha \text{tr} \mathbf{L}_\alpha + \text{grad} \phi_\alpha \cdot (\dot{\mathbf{x}}_\alpha - \dot{\mathbf{x}}_1)) = 0 \quad (3-26)$$

将上式(3-26)代入熵不等式(3-18)中可以得到:

$$\begin{aligned} & -\sum_{\alpha=1}^N \dot{\Psi}_\alpha - \rho \eta \dot{\theta} - \text{tr} \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{K}_\alpha^* \mathbf{L}_\alpha - \frac{\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}}{\theta} \\ & - \sum_{\alpha=2}^N \hat{\mathbf{p}}_\alpha^* \cdot (\dot{\mathbf{x}}_\alpha - \dot{\mathbf{x}}_1) \geq 0 \end{aligned} \quad (3-27)$$

其中 λ 为任意标量乘子;

$$\mathbf{K}_\alpha^* = \rho_\alpha \mathbf{K}_\alpha - \phi_\alpha \lambda \mathbf{I} \quad (3-28)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_\alpha^* = \hat{\mathbf{p}}_\alpha - \lambda \text{grad} \phi_\alpha \quad (3-29)$$

3.4 两相流-固耦合介质的本构方程

本节讨论流体组分 f 和固体组分 s 组成的单一温度混合物的本构变量和本构方程。由于考虑的两相流固耦合材料的变形, 在变形过程中不发生化学反应或不产生明显的电磁效应。因为我们考虑的是一个单一温度的混合物所以在取独立本构变量时不应把温度和温度梯度作为独立本构变量。根据因果性公理, 这种物质的独立本构变量可取为:

$$\mathbf{C}_s, \phi_f$$

其中 $\mathbf{C}_s = \mathbf{F}_s^T \mathbf{F}_s$ 是固体组分的右 Cauchy-Green 张量; ϕ_f 为液相的体分比。

由因果性公理可知, 在平衡方程和熵不等式中的不是由温度和运动得来的变量称作相关本构变量。在两相流固耦合材料中, 我们可以取:

$$\Psi_\alpha, \eta_\alpha, \mathbf{K}_\alpha^*, \hat{\mathbf{p}}_\alpha^* \quad (\alpha = s, f) \quad (3-30)$$

其中 Ψ_α 是单位体积混合物中第 α 组分的自由能, 如式(2-87)所示; η_α 是第 α 组分的熵密度; \mathbf{K}_α^* 是第 α 组分的化学势张量; $\hat{\mathbf{p}}_\alpha^*$ 是混合物中其它组分对第 α 组分的动量供给。

根据等存在性公理和决定性公理, 相关本构变量(3-30)是独立本构变量 \mathbf{C}_s, ϕ_f 的函数, 这种函数关系就是本构方程。这种两相流固耦合材料的本构方程可以用下列方程来表示:

$$\Psi_\alpha = \Psi_\alpha(\mathbf{C}_s, \phi_f) \quad (3-31)$$

$$\eta_\alpha = \eta_\alpha(\mathbf{C}_s, \phi_f) \quad (3-32)$$

$$\mathbf{K}_\alpha^* = \mathbf{K}_\alpha^*(\mathbf{C}_s, \phi_f) \quad (3-33)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_\alpha^* = \hat{\mathbf{p}}_\alpha^*(\mathbf{C}_s, \phi_f) \quad (3-34)$$

这些由独立本构变量所构筑的本构方程(3-31)-(3-34)包括了弹性和组分体积分数 ϕ_f 对两相流固耦合材料的本构特性的影响。在以上本构方程中我们假定参考构形中材料是均匀的, 因此在以上本构方程中没有考虑物质坐标 \mathbf{X}_α 的影响。本构方程还要满足各个守恒方程和熵不等式。

将式(3-31)对时间求导数, 然后和(3-32)~(3-34)一起代入到式(3-27)中, 可以表示为如下方程:

$$\begin{aligned}
 & -\text{tr} \left\{ \mathbf{F}_s \left(\mathbf{K}_s^* + 2 \frac{\partial \Psi_I}{\partial \mathbf{C}_s} \right) \mathbf{F}_s^T \mathbf{L}_s \right\} - \text{tr} \sum_{b=2}^N \left\{ \left(\mathbf{F}_s \mathbf{K}_b^* \mathbf{L}_b - \phi_b \frac{\partial \Psi_I}{\partial \phi_b} \mathbf{I} \right) \mathbf{L}_b \right\} \\
 & - \left(\frac{\partial \Psi_I}{\partial \theta} + \rho \eta \right) \dot{\theta} - \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{g}}{\theta} - \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{v}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{f}}_\alpha \geq 0
 \end{aligned} \quad (3-35)$$

其中 \mathbf{m} 的表达式为:

$$\mathbf{m} = \mathbf{h} + \theta \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial \theta} \mathbf{u}_\alpha \quad (3-36)$$

$\hat{\mathbf{f}}_\alpha$ 的表达式为:

$$\hat{\mathbf{f}}_\alpha = \mathbf{F}_s \hat{\mathbf{p}}_\alpha - \frac{\partial \Psi_I}{\partial \phi_\alpha} \text{grad} \phi_\alpha + \frac{\partial \Psi_I}{\partial \mathbf{C}_s} \text{grad} \mathbf{C}_s + \sum_{b=2}^N \frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial \phi_b} \text{grad} \phi_b \quad (3-37)$$

Ψ_I 式混合物自由能的内部部分, 其表达式如下所示:

$$\Psi_I = \sum_{\alpha=1}^N \Psi_\alpha \quad (3-38)$$

由(3-31)所示 Ψ_α 是 $\theta, \mathbf{C}_s, \phi_d$ 的函数, 则可以知道 Ψ_I 也是 $\theta, \mathbf{C}_s, \phi_d$ 的函数, 即有如下形式:

$$\Psi_I = \Psi_I(\theta, \mathbf{C}_s, \phi_d) \quad (3-39)$$

熵不等式是 $\mathbf{L}_s, \mathbf{L}_f, \dot{\theta}$ 的线性函数, 因为 $\mathbf{L}_s, \mathbf{L}_f, \dot{\theta}$ 是任意独立变化的, 为了保证不等式成立, 它们的各项系数必须为零, 即:

$$\mathbf{K}_s^* = \mathbf{K}_s^{*T} = -2 \frac{\partial \Psi_I}{\partial \mathbf{C}_s} \quad (3-40)$$

$$\mathbf{F}_s \mathbf{K}_b^* \mathbf{F}_s^T = \phi_b \frac{\partial \Psi_I}{\partial \phi_b} \mathbf{I} \quad (b=2, \dots, N) \quad (3-41)$$

$$\rho \eta = - \frac{\partial \Psi_I}{\partial \theta} \quad (3-42)$$

$$- \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{g}}{\theta} - \sum_{\alpha=2}^N \mathbf{v}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{f}}_\alpha \geq 0 \quad (3-43)$$

将式(3-40)和式(3-41)代入式(3-28)可以得到:

$$\rho_s \mathbf{K}_s = \phi_s \lambda \mathbf{I} - 2 \mathbf{F}_s \frac{\partial \Psi_I}{\partial \mathbf{C}_s} \mathbf{F}_s^T \quad (3-44)$$

$$\rho_f \mathbf{K}_f = \phi_f \left(\lambda + \frac{\partial \Psi_I}{\partial \phi_f} \right) \mathbf{I} \quad (3-45)$$

将第 α 组分的自由能表达式(3-20)、式(3-44)和(3-45)代入到第 α 组分的化学势张量表达式(3-19)中, 可以得到应力张量的形式如下:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_s &= \Psi_s \mathbf{I} - \phi_s \lambda \mathbf{I} + 2\mathbf{F}_s \frac{\partial \Psi_s}{\partial \mathbf{C}_s} \mathbf{F}_s^T \\ \mathbf{T}_f &= \Psi_f \mathbf{I} - \phi_f \lambda \mathbf{I} - \phi_f \frac{\partial \Psi_f}{\partial \phi_f} \mathbf{I} \end{aligned} \quad (3-46)$$

λ 是作用在混合物上的不确定的静水压力。一般在很多混合物应用中,利用应力张量消去固相场方程的化学势。利用空隙压力消去液相的化学势。如果给定每一相的自由能 Ψ_α 的形式,那么固相和液相的应力张量也就确定了。

对于第 α 组分,孔隙压力的定义为:

$$p_\alpha = \lambda + \frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial \phi_\alpha} \quad (3-47)$$

由公式(3-34)、(3-31)、(3-37)和(3-47)可以得到

$$\hat{\mathbf{p}}_\alpha = P_\alpha \text{grad} \phi_\alpha - \text{grad} \Psi_\alpha + \hat{\mathbf{f}}_\alpha \quad (3-48)$$

由于我们假定两相之间物化学反应、质量交换、忽略热影响和动量矩交换,材料的变形在小范围内,固相和液相在微观上可以看作是不可压缩材料,并且忽略流体的粘性产生的阻力,假定流体为理想流体,固相为各向同性弹性介质,忽略外部的体力,则可以得到一下本构方程和控制方程:

$$\boldsymbol{\sigma}^s = -\phi_s p \mathbf{I} + \lambda_s \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} + 2\mu_s \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3-49)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^f = -\phi_f p \mathbf{I} \quad (3-50)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^s + \boldsymbol{\sigma}^f = -p \mathbf{I} + \lambda_s \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} + 2\mu_s \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3-51)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_s = -\hat{\mathbf{p}}_f = K(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) \quad (3-52)$$

其中 $a = \phi_f / \phi_s$, $K = (\phi_f)^2 / k$, k 为扩散系数。

假定体分比的变化很小可以忽略其在混合物变形时的变化,则连续性方程(3-23)可以化简为

$$\text{div}(\phi_f \mathbf{v}_f + \phi_s \mathbf{v}_s) = 0 \quad (3-53)$$

在拟静态下混合物的加速度为零,并忽略体力,则动量守恒方程(3-2)、(3-52)可以简化为:

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (3-54)$$

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma}_f + \hat{\mathbf{p}}_f = 0 \quad (3-55)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_s = -\hat{\mathbf{p}}_f = K(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) \quad (3-56)$$

3.5 两相流-固耦合介质的有限元方程

从上节得到的结果中,可以获得质量守恒方程和动量守恒方程:

$$\operatorname{div}(\phi_f \mathbf{v}_f + \phi_s \mathbf{v}_s) = 0 \quad (3-57)$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (3-58)$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}_f + \hat{\mathbf{p}}_f = 0 \quad (3-59)$$

在无穷小变形情况下, 两相混合物本构方程:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \lambda_s \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} + 2\mu_s \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3-60)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^f = -\phi_f p \mathbf{I} \quad (3-61)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_s = -\hat{\mathbf{p}}_f = K(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) \quad (3-62)$$

将式(3-62)代入式(3-59)中, 消去 $\hat{\mathbf{p}}_f$ 可以得到 \mathbf{v}^f 的表达式:

$$\mathbf{v}^f = \frac{1}{K} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^f + \mathbf{v}^s \quad (3-63)$$

把上式(3-63)和式(3-62)代入到式(3-57)中, 得到:

$$\nabla \cdot \left(\frac{\phi^f}{K} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^f + \mathbf{v}^s \right) = 0 \quad (3-64)$$

再把式(3-61)代入到上式中去:

$$\nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) = 0 \quad (3-65)$$

式(3-58)和式(3-59)得到整体混合物的动量方程:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (3-66)$$

将式(3-60)代入到上式中可以得到:

$$\operatorname{div}(-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) = 0 \quad (3-67)$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}_s^e = +\lambda_s \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} + 2\mu_s \boldsymbol{\varepsilon}$ 。

在力学场中边界条件, 假定在边界 Γ_u^s 上满足位移条件, 即:

$$\mathbf{u}^s = \bar{\mathbf{u}}^s \quad (\text{on } \Gamma_u^s) \quad (3-68)$$

同时在边界 Γ_t^s 上受力载荷

$$\mathbf{t}^s = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = \bar{\mathbf{t}}^s \quad (\text{on } \Gamma_t^s) \quad (3-69)$$

其中 $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^e$ 可理解为作用在边界上的有效应力向量。

液体相的边界条件有:

$$p\mathbf{n} = \bar{p}\mathbf{n} \quad (\text{on } \Gamma_p^f) \quad (3-70)$$

$p\mathbf{n}$ 可以理解为由于孔隙压力产生的应力矢量。

$$\frac{\phi^f}{K} \nabla p \cdot \mathbf{n} = \mathbf{J} \quad (\text{on } \Gamma_f^f) \quad (3-71)$$

两相混合物材料流固问题的基本方程为连续性方程(3-65)、动量方程(3-67), 以及边界条件(3-68)~(3-71)。首先建立这些方程的等效积分形式, 采用加权余值

法, 得到:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} w^s \nabla(-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV + \int_{\Gamma_i} \bar{w}^s \cdot (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^e - \bar{\mathbf{t}}^s) d\Gamma + \\ & \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) dV + \int_{\Gamma_f} \bar{w}^f \left(\mathbf{J} - \frac{\phi^f}{K} \nabla p \cdot \mathbf{n} \right) d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (3-72)$$

其中对于所有的 w^s, \bar{w}^s , w^f, \bar{w}^f 都成立, 所以式(3-72)是微分方程式(3-65)和式(3-67)及边界条件(3-68)~(3-71)的等效积分方程。由分部积分可知, 式(3-72)中第一项可以写为:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} w^s \nabla(-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV \\ & = \int_{\Omega} \nabla \cdot (w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e)) dV - \int_{\Omega} \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV \\ & = - \int_{\Omega} \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV + \int_{\Gamma_i + \Gamma_f} (w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e)) \cdot \mathbf{n} d\Gamma \\ & = - \int_{\Omega} \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV - \int_{\Gamma_i} w^s p \cdot \mathbf{n} dV + \int_{\Gamma_i} w^s \cdot (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV \end{aligned} \quad (3-73)$$

式(3-72)中第三项可以写为:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) dV \\ & = \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV - \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \left(\frac{\phi^f}{K} \nabla p \right) dV \\ & = \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV - \int_{\Omega} \nabla \cdot \left(w^f \frac{\phi^f}{K} \nabla p \right) dV + \int_{\Omega} \nabla w^f \cdot \frac{\phi^f}{K} \nabla p dV \\ & = \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV + \int_{\Omega} \nabla w^f \cdot \frac{\phi^f}{K} \nabla p dV - \int_{\Gamma_f} w^f \frac{\phi^f}{K} \nabla p \cdot \mathbf{n} d\Gamma \end{aligned} \quad (3-74)$$

式(3-73)和式(3-74)代入到等效积分式(3-72)中可以得到:

$$\begin{aligned} & - \int_{\Omega} \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_s^e) dV + \int_{\Omega} w^f \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV + \int_{\Omega} \nabla w^f \cdot \frac{\phi^f}{K} \nabla p dV \\ & = \int_{\Gamma_i} w^s p \cdot \mathbf{n} dV - \int_{\Gamma_i} \bar{w}^s \cdot \bar{\mathbf{t}}^s d\Gamma + \int_{\Gamma_f} \bar{w}^f \mathbf{J} d\Gamma \end{aligned} \quad (3-75)$$

现在对位移、速度和压力进行插值,

$$\mathbf{u}^s = \mathbf{N} \mathbf{u}_n^s, \quad \mathbf{v}^s = \mathbf{N} \mathbf{v}_n^s, \quad p = \mathbf{N}_p \mathbf{p}_n \quad (3-76)$$

采用伽辽金法, 权函数的插值形式为:

$$\mathbf{w}^s = \mathbf{N} \mathbf{w}_n^s, \quad w^f = \mathbf{N}_p \mathbf{w}_n^f \quad (3-77)$$

将式(3-76)和(3-77)代入式(3-75)中, 可得有限元方程:

$$\mathbf{H} \mathbf{u}_n^s + \mathbf{A} \mathbf{p}_n = \mathbf{f}_n^s \quad (3-78)$$

$$(\mathbf{A})^T \dot{\mathbf{u}}_n^S + \mathbf{E} \mathbf{p}_n = \mathbf{f}_n^F \quad (3-79)$$

写为矩阵形式, 即为:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{A}^T & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{u}}_n^S \\ \dot{\mathbf{p}}_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{A} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_n^S \\ \mathbf{p}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_n^S \\ \mathbf{f}_n^F \end{bmatrix} \quad (3-80)$$

其中

$$\mathbf{H} = \int_V \mathbf{B}^T \mathbf{D}^S \mathbf{B} dV \quad (3-81)$$

$$\mathbf{A} = \int_V (\mathbf{L}\mathbf{B})^T \mathbf{N}_p dV \quad (3-82)$$

$$\mathbf{E} = \int_V \kappa^F \mathbf{B}_p^T \mathbf{B}_p dV \quad (3-83)$$

$$\mathbf{f}_n^S = \int_{\Gamma_i} \mathbf{N}^T \hat{\mathbf{t}}^S d\Gamma + \int_{\Gamma_f} \mathbf{N}^T \hat{\mathbf{p}} n d\Gamma \quad (3-84)$$

$$\mathbf{f}_n^F = \int_{\Gamma_F} \mathbf{N}_p^T \mathbf{q}^F d\Gamma \quad (3-85)$$

这里 \mathbf{N}, \mathbf{N}_p 为形函数矩阵, \mathbf{B}, \mathbf{B}_p , 分别为应变矩阵。 \mathbf{D}^S 为材料刚度张量。到此就推导出了聚合物胶体的在考虑化学效应影响时的有限元方程, 可以写为:

$$\mathbf{C}\dot{\mathbf{u}} + \mathbf{K}\mathbf{u} = \mathbf{f} \quad (3-86)$$

其中

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{A}^T & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \mathbf{K} = \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{A} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{bmatrix}, \mathbf{f} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_n^S \\ \mathbf{f}_n^F \end{bmatrix} \quad (3-87)$$

3.6 数值算例

3.6.1 椎间盘组织

椎间盘是位于人体脊柱两椎体之间, 由软骨板、纤维环、髓核组成的一个密封体。上下有软骨板, 是透明软骨覆盖于椎体上, 下面骺环中间的骨面。上下的软骨板与纤维环一起将髓核密封起来。纤维环由胶原纤维束的纤维软骨构成, 位于髓核的四周。纤维环的纤维束相互斜行交叉重叠, 使纤维环成为坚实的组织, 能承受较大的弯曲和扭转负荷。纤维环的前侧及两侧较厚, 而后侧较薄。纤维环的前部有强大的前纵韧带, 后侧的后纵韧带较窄、较薄。

髓核是一种弹性胶状物质, 为纤维环和软骨板所包绕。髓核中含有粘多糖蛋白复合体、硫酸软骨素和大量水分, 髓核内有胶原纤维网状结构、粘多糖蛋白复合体和硫酸软骨素, 使髓核具有与水结合的能力。髓核在承受压力的情况下使脊椎均匀地承受压力。纤维环和周围韧带又可制止髓核的过度膨胀, 从而保证脊柱既有弹性又有稳定性。当人们在跑跳时, 椎间盘使椎体之间保持互相分离, 如同汽车的减震器一样, 缓冲了跑跳产生的震荡, 保护了脊柱骨和中枢神经。椎

体与椎间盘的分界组织软骨终板为半透明均质半渗透膜,对于髓核与椎体松质骨的液体具有渗透作用。

由于椎间盘组织中充满了液体,当椎间盘组织在受到力的作用时,液体会在椎间盘中流动,从而表现出了一中粘弹性性质。我们把椎间盘组织看作为一种两相材料,由纤维网状结构、软骨组织和大分子蛋白质组成的固相和由水、离子等组成的液相。如果我们忽略椎间盘组织中材料的不均匀性,把椎间盘组织的固相和液相组分看成是在空间上均匀并重叠的分布。基于上面的假设我们可以用混合物两相理论来描述椎间盘组织的流-固耦合效应。

3.6.2 数值模拟

如 3-2 所示,建立椎间盘组织 ABCD 的几何模型,其尺寸为 $0.004\text{m} \times 0.01\text{m}$,其有限元网格模型如图 3-3 所示。椎间盘有限元模型的初始状态压力为零,没有初始变形。点 S1 和 S2 的坐标分别为 $(0, 0.001)$ 和 $(0, 0.005)$

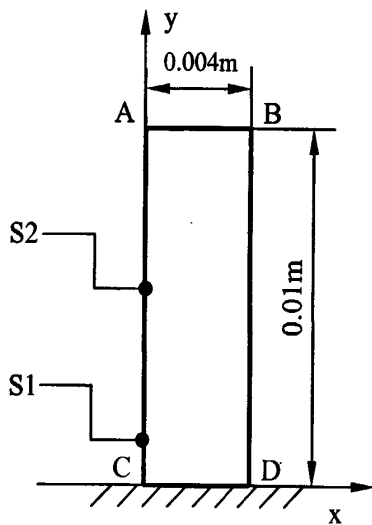


图 3-2 椎间盘组织几何模型
Fig.3-2 The geometry model of intervertebral disc

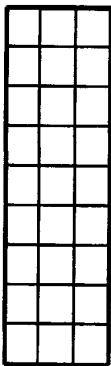


图 3-3 椎间盘组织有限元网格模型
Fig.3-3 The finite element model of intervertebral disc

表 3-1 椎间盘组织材料系数

Table.3-1 The material parameters of intervertebral disc

固相体分比	渗透率	弹性模量	泊松比
ϕ_s	k	E	ν
0.9	$0.38 \times 10^{-14} \text{m}^4/(\text{Ns})$	$1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$	0.49

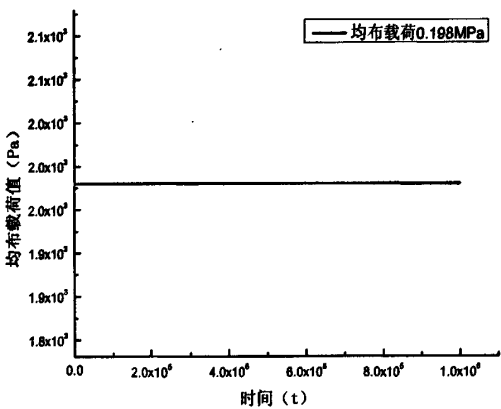


图 3-4 均布力大小

Fig.3-4 The magnitude of uniform force

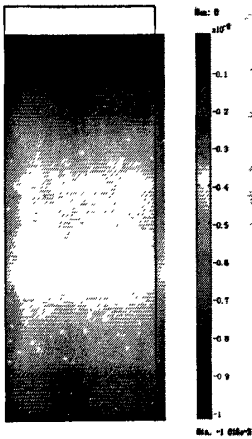


图 3-5 模型最终变形图

Fig.3-5 The final deformation of model

椎间盘组织 ABCD 的 AB 边在受到由图 3-4 所示的均布载荷时,在经过 10^6s 之后,最终的变形图如图 3-5 所示。图 3-5 中彩色代表 Y 方向的位移,其值与右边的标尺对应。

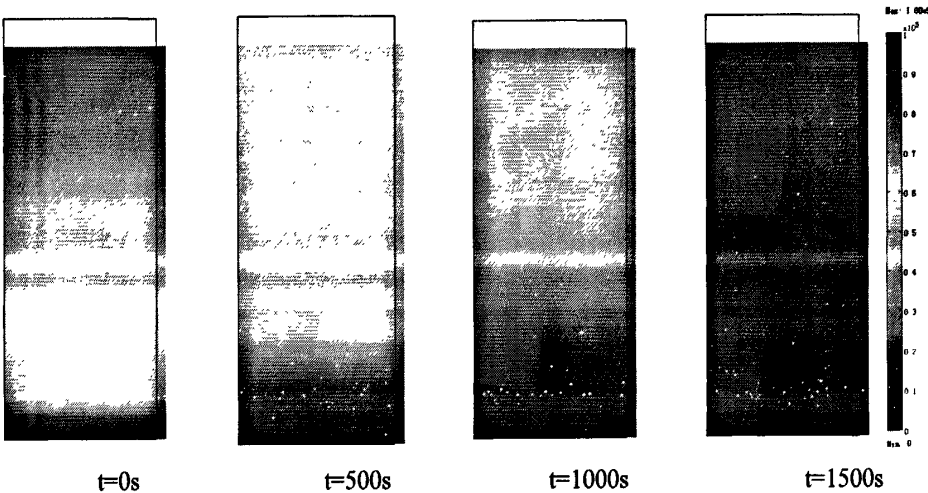


图 3-6 模型不同时刻的压力分布图

Fig.3-6 The press distribution of the model in different times

模型中液相压力在不同时刻分布如如图 3-6 所示。当在 $t=0\text{s}$ 时刻,模型的底边由于其边界条件为压力等于零,所以其压力为零。模型的其它区域由于均布载荷的作用产生了液相的压力,其压力不为零并且在顶部最大。当 $t=500\text{s}$ 时可以

看到模型中的模型中的压力整体减小,底端的压力较小的区域向上扩展,并且顶端的压力较 $t=0s$ 时减小。当 $t=1000s$ 时,底端压力较小的区域继续向顶部扩展。当 $t=1500s$ 时整个模型中压力近似等于 0, 模型达到平衡状态。以上模型中的压力变化趋势可以解释为: 由于均布载荷的作用使模型中的液相的压力增加, 由于底端的边界条件为压力等于零, 那么液体有底端排出, 随着时间的增加液体逐渐排出, 所以当 $t=1500s$ 时整个模型达到平衡状态——整个模型中的压力等于零。

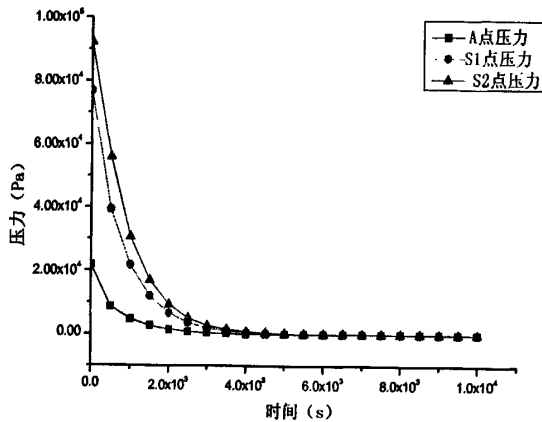


图 3-7 A、S1 和 S2 点的压力随时间变化曲线

Fig.3-7 The curve of press in point A, S1 and S2

图 3-7 中给出了 A、S1 和 S2 点的压力随时间的变化曲线。由图中可以看出在 0 时刻, A、S1 和 S2 点的压力依次减小。随着时间的增加, A、S1 和 S2 各点的压力非线性减小, 并且最终达到平衡状态压力变为零。以上结果与图 3-6 中结果一致。

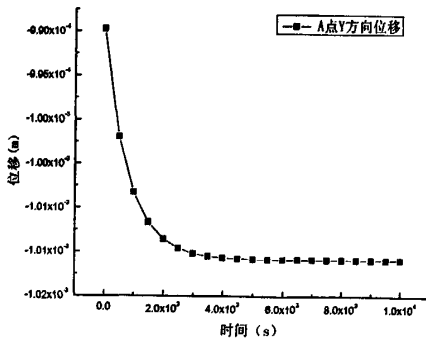


图 3-8 A 点 Y 方向位移随时间变化图

Fig.3-8 The displacement curve of point A in Y direction

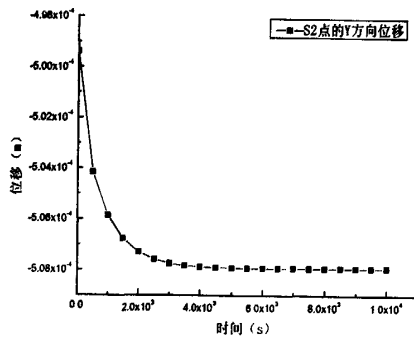


图 3-9 S2 点 Y 方向位移随时间变化图

Fig.3-9 The displacement curve of point S2 in Y direction

图 3-8 和图 3-9 给出了点 A 和 S2 的 Y 方向位移随着时间的变化曲线图。由图 3-8 和 3-9, 可以看出点 A 和点 S2 的 Y 方向的位移随着时间的增加非线性减小, 最终趋近于一个数值。以上 A 点和 S2 点的 Y 方向变化趋势表明随着时间的增加液相逐渐由底端排出, A 点和 S2 点的 Y 方向的位移逐渐达到一个固定位移

值。

图 3-10、3-11、3-12 和 3-13 分别给出了点 S2 和 A 的 X 方向和 Y 方向的固相应力随时间变化的曲线。由图 3-10 可知在 S2 点的 X 方向的固相的应力的绝对值随着时间的增加逐渐减小最后达到平衡状态时等于零，这是由于在模型两侧的边上没有受载荷最终状态必然为零。由图 3-11 所示 S2 点的固相的 Y 方向的应力的绝对值随着时间的增加也逐渐增加最后 Y 方向的应力等于 0.198Mpa，由图中可以看出在 $t=0$ 时，载荷产生的应力由固相和液相共同承担，随着时间的增加液相的排出最终固相承受全部的应力。由图 3-12 和 3-13 可以看出模型不同点的应力是相同的。

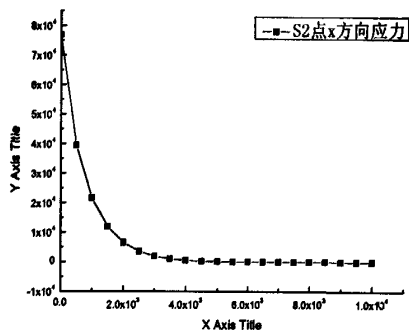


图 3-10 S2 点 X 方向的固相应力随时间变化图
Fig.3-10 The stress curve of solid phase in the point S2 in the X direction

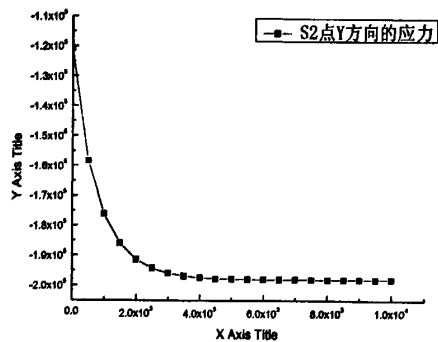


图 3-11 S2 点 Y 方向固相应力随时间变化图
Fig.3-11 The stress curve of solid phase in the point S2 in the Y direction

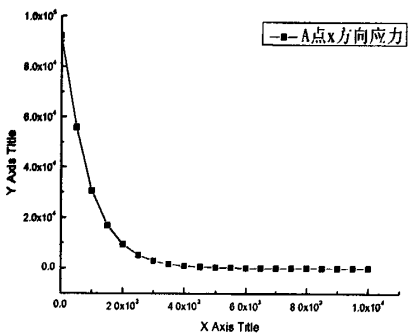


图 3-12 A 点 X 方向的固相应力随时间变化图
Fig.3-12 The stress curve of solid phase in the point A in the X direction

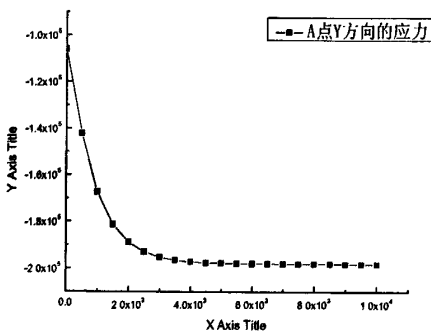


图 3-13 A 点 Y 方向的固相应力随时间变化图
Fig.3-13 The stress curve of solid phase in the point A in the Y direction

当我们改变边界条件，把 AC、CD、DB 边 X 方向和 Y 方向位移均固定，AB 边受到如图 3-4 所示的均布载荷作用；只有 CD 边的压力为零，其余边通量为零，则模型的最终变形如图 3-14 所示。



图 3-14 模型最终变形图

Fig.3-14 The final deformation of the model

图 3-15 中给出了点 A、S1 和 S2 的 Y 方向位移随时间的变化图，A、S1 和 S2 点的 Y 方向位移分别从零开始非线性减小，最终达到平衡状态时，A、S1 和 S2 的 Y 方向的位移值分别趋近于不同值。

图 3-16 中给出点 A、S1 和 S2 的液相压力随时间变化的曲线图。在 $t=0$ 时刻，点 A、S2 和 S1 的液相压力依次减小。由于底端的压力条件为零，液相从底端边界排出，随着时间的增加，点 A、S2 和 S1 的压力非线性减小，大约在 $t=4000s$ 时刻达到平衡状态，各点的压力为零。

图 3-17 和 3-18 分别给出了点 A 的 X 方向和 Y 方向的固相应力随时间变化的曲线图。

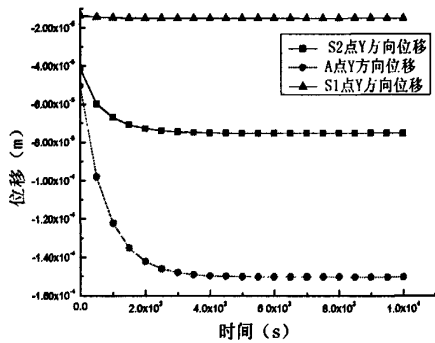


图 3-15 A、S1 和 S2 点的 Y 方向位移随时间变化图

Fig.3-15 The displacement curve of point A,S1 and S2 in Y direction

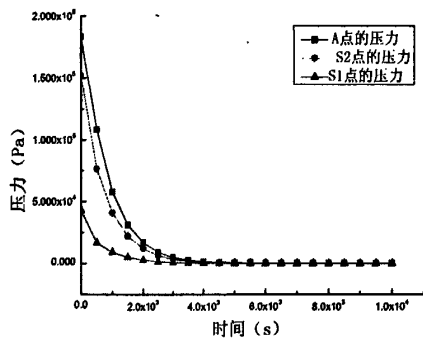


图 3-16 A、S1 和 S2 点的压力随时间变化图

Fig.3-16 The press curve of point A,S1 and S2

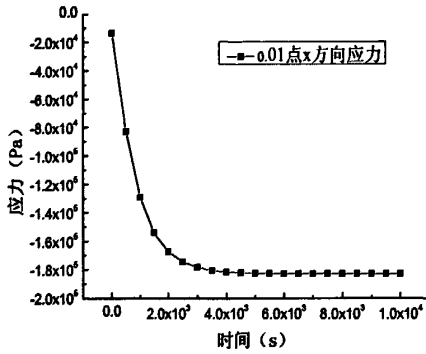


图 3-17 A 点的 X 方向应力随时间变化图
Fig.3-17 The stress curve of point A in X direction

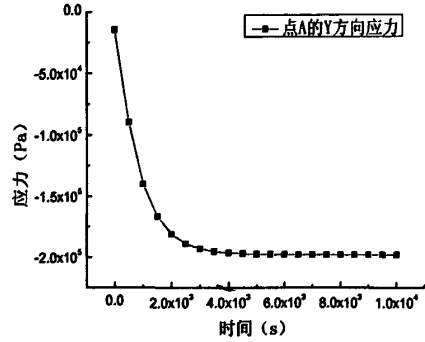


图 3-18 A 点的 Y 方向应力随时间变化图
Fig.3-18 The stress curve of point A in Y direction

3.7 本章小结

本章根据以往对两相介质材料的研究，总结出应用混合物理论建立材料本构方程和混合物运动问题的主要步骤：

- (1) 根据所讨论混合物的特性和研究的主要变化过程，确定系统独立本构变量和相关本构变量；
- (2) 应用 Eringen 本构假设的八公理体系，提出本构方程的假设形式；
- (3) 使用混合物系统的熵不等式，对本构方程的假设形式进一步的简化就得出非线性本构方程；
- (4) 本构方程代入基本守恒定律就可以建立混合物各组分的运动方程；
- (5) 使用本构方程和运动方程，对混合物系统能量方程进行简化，得到具体混合物有关过程的能量守恒方程；
- (6) 运动方程、能量方程和本构方程构成混合物热力学过程完备方程，结合混合物系统的边界条件和初始条件就能求解混合物系统的热力学过程。

本章基于混合物理论推导了包含可压缩固体和不可压缩无粘性液体的两相介质的流-固耦合的本构方程，并给出了其有限元方程。最后应用第二章给出的基本方程并结合本章推导的两相流固耦合本构方程和边界条件，对椎间盘这种生物材料进行数值模拟。

第四章 三相介质化学-力学耦合理论

4.1 引言

近年来复杂材料的化学-力学耦合问题研究成为科技领域崭新的课题。对于多相复杂材料的化学-力学耦合问题,不可避免的要涉及到在材料中的液相中离子的渗透或扩散问题。由于化学离子在材料中的液相扩散,从而引起了化学离子在材料中的浓度不同。如果复杂材料对化学离子浓度是敏感的,那么就会引起材料的变形,如:肌肉浸入盐溶液中会收缩、关节软骨的体积随着 NaCl 溶液的浓度增大而减小、粘土在化学因素的驱动下也能发生膨胀和固结等等。不同的材料对化学因素的响应机理可能不同,混合物理理论从宏观角度描述材料的化学-力学耦合现象,同时从微观角度考虑材料中不同组分的相互作用。下面根据几种常见材料的化学-力学耦合问题,简要的了解一下多相介质中化学力学耦合问题的产生机理和基本理论研究中常用的研究方法。

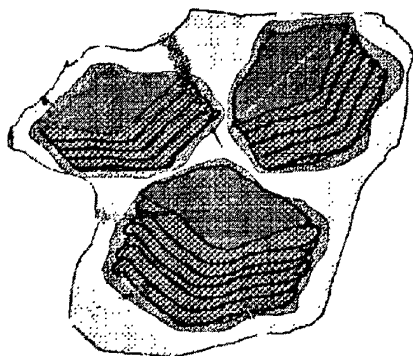


图 4-1 粘土结构示意图

Fig.4-1 Schematic diagram of soil micro-structure

在土力学领域,已经有一些学者研究了化学敏感的粘土的化学力学耦合效应。从粘土的化学-力学耦合的角度来看,化学作用实际上是污染物、盐离子等化学物质的浓度场、渗流场与应力场耦合的过程,污染物运移与含水粘土孔隙压力和溶质浓度有密切关系,并且由于这些化学物质的扩散也使固相发生一些变形,如生活与工业废弃物填埋流体释放,核废料处置过程中引发的核污染,石油开采、冶炼、使用和运输过程的污染和遗漏等,都会涉及溶质在土壤中渗透或扩散问题和土壤的变形问题。在 Lort^[56-58]等人的文献中把含化学离子的饱和粘土分为两相,其中固相中包含了有多层结构的粘土颗粒、层间的水和离子,如图 4-1 所示。粘土材料的变形涉及固相变形和液相中化学离子的扩散。有关化学敏感的

粘土化学-力学耦合效应的产生机制,文献中把粘土的化学-力学耦合效应归结为固相和液相离子化学势的驱动。当固相中的粘土颗粒中盐离子的浓度大于液相中离子浓度时,粘土颗粒吸水膨胀,这种现象叫作化学膨胀;当固相中的粘土颗粒中盐离子的浓度小于液相中离子浓度时,粘土颗粒失水收缩,这种现象叫作化学固结。在其它文献中,Gajo 等也采用了类似的粘土化学-力学耦合效应的机理,从文中可以看出采用了混合物理理论建立的这种两相模型较好的体现了化学敏感的饱和粘土这种材料的化学-力学耦合现象。

在高新智能材料领域,智能高分子材料如电活性聚合物、响应性水凝胶等,具有感知和驱动双重功能,依靠网络分子链之间的相互作用及内外离子浓度差引起的渗透压控制膨胀与收缩,可以产生比较强的驱动力,它与生物肌肉产生的力和能量密度相当,现在已成功制备出了一些人造水凝胶以模拟生物体内的化学机械系统^[59]。聚合物胶体能够对 pH 值、离子强度、温度、光强度、电场等的响应,胶体的溶胀可用于制备传感器、感应元件、肌肉型驱动器、化学阀等,网孔的可控性适于药物释放系统等模型^[60]。智能高分子材料还可应用于聚合体处理、薄膜涂层、生物医学、半导体结晶生长、冶金、玻璃处理等领域。文献对于聚合物凝胶类型的材料也做了一些理论方面的研究,给出了聚合物凝胶材料的化学-力学耦合效应产生机制和理论研究方法。尹鹿^[61]等人使用多物理模型来定量描述离子强度敏感胶体在电解质溶液中的电力化多场耦合响应,在这个模型中,使用对流扩散方程用来计算胶体和电解质溶液中的离子浓度分布,泊松方程和 Flory-Rehner 方程计算电势的分布和胶体的膨胀变形。这个文献从耦合现象的角度给出了一些能够描述凝胶材料的化学-力学耦合方程,并且这些方程也预测了凝胶材料的变形经过和试验对比也是与实验数据相吻合,但是这只是用一些由经验提出的扩散方程描述材料的化学-力学耦合现象,并没有反应材料的内部结构,也没有严格的推导过程。Ballhause^[62-64]等人指出聚合物胶体由带固定电荷离子和离子团的网络状的胶体链组成,如图 4-2 所示。当把这种材料放入含离子的溶液中,离子会在胶体材料和外部溶液之间扩散。文献中把聚合物胶体受化学刺激时的响应机理归结为:由于聚合物胶体中的高分子胶体链中存在着带电荷的离子和离子团,其在电离状态会形成一个电解壳,这些电解壳之间产生互斥的作用力,当胶体中的离子浓度变化时,从而导致了聚合物胶体的体积膨胀和收缩。文献中建立了电-力-化学多场耦合的全耦合模型,并做了聚合物胶体在化学刺激下的数值模拟,然后与试验结果比较验证了这种模型的正确性。这种建立模型的方法同样是用经验公式建立化学扩散方程虽然能够和实验结果相互吻合,但是却并没有反应材料的微观结构和严格的数学推导。

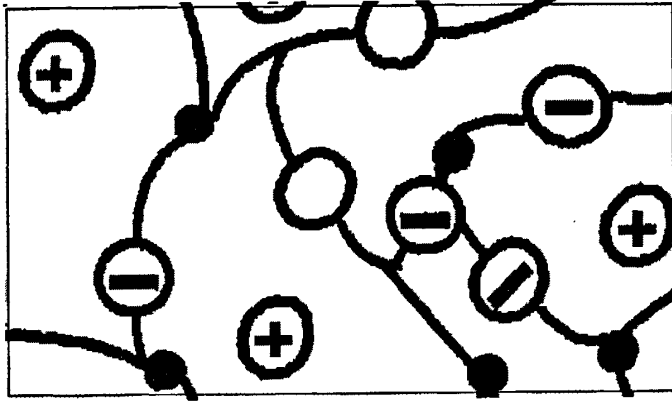


图 4-2 聚合物胶体结构示意图

Fig.4-2 Schematic diagram of polymer gel

在生物组织中的化学-力学耦合效应的研究方面，最为著名的是毛昭宪^[65-67]等对关节软骨中化学-力学耦合现象的研究。他们把关节软骨的化学-力学耦合现象产生的根源产生关节软骨这种材料的特殊结构。在关节软骨中，蛋白多糖的聚集体被固定在胶原纤维的网络结构上。这种蛋白多糖具有很大的分子量，其范围在 $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^8$ 道尔顿之间。在这些蛋白多糖中包含了大量带负电荷的羟基 COO^- 和亚硫酸根 SO_3^- 。这些电荷的密度被称为固定电荷密度。由于电中性条件，每一个负电荷的附近要求有一个正电荷与之平衡。当关节软骨组织被放入浓度小于固定电荷的稀盐溶液中时，由于固定电荷的作用使软骨中的电荷密度大于外部溶液中的浓度。因此，这种离子分布的不平衡导致关节软骨组织中的压力大于外部溶液中的压力，这就是著名的唐南渗透压力。正是这种唐南渗透压力导致了关节软骨的化学-力学耦合效应。从上面可知，毛昭宪等人揭示了关节软骨化学-力学耦合的物理机制，并基于热力学框架下的混合物理论建立了关节软骨的三相耦合模型，从而也给出了一种研究复杂材料的化学-力学耦合现象的思路和方法，对我们的研究有重要的指导意义。

从上面化学敏感粘土材料、离子响应的聚合物胶体材料和关节软骨的化学-力学耦合研究的情况来看，不同材料的化学-力学耦合现象的物理机制也不近相同，用来描述这些材料化学-力学耦合现象的理论也有几种。因为混合物理论在研究化学-力学耦合材料方面具有一定的优势并且许多研究者也用混合物理论做出了一些成果，所以在下一节中我们基于混合物理论推导三相材料化学-力学耦合本构方程。

4.2 三相介质化学-力学耦合模型

假定我们所要研究的材料包含三种组分：固相、液相和离子相，每一相都均匀分布在由固相形成的整个区域。根据第二章的混合物理论的一些基本方程，我

们可以写出关于三相模型的控制方程和本构方程。

在本章中 α 代表混合物材料的第 α 相组分, 所有 α 的取值范围为 s, f, l , 其中 s 代表固相, f 代表液相, l 代表盐离子。如果我们用 ϕ_α 表示第 α 相的体分比, 那么由材料的饱和条件, 可以得到如下公式:

$$\sum_{\alpha=s,f,l}^N \phi^\alpha = 1 \quad (4-1)$$

如果三相材料的任意两相间都没有质量交换, 则可以得到混合物中每一相的质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div} \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha = 0 \quad (4-2)$$

其中 ρ^α 表示第 α 相的表现密度, 其表达式为 $\rho^\alpha = \phi^\alpha \rho_T^\alpha$, 这里 ρ_T^α 表示第 α 相的真实密度; \mathbf{v}^α 表示第 α 相组分的速度。如果第 α 相的真实密度的真实密度是不可压缩的, 则第 α 相的质量守恒方程可以写为:

$$\frac{\partial \phi^\alpha}{\partial t} + \text{div} \phi^\alpha \mathbf{v}^\alpha = 0 \quad (4-3)$$

对于整个混合物质量守恒方程可以写为:

$$\sum_{\alpha=s,w,l} \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div} \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha = 0 \quad (4-4)$$

如果第 α 相的真实密度的真实密度是不可压缩的, 则整个混合物的质量守恒方程可以化简为如下形式:

$$\text{div} (\rho^s \mathbf{v}^s + \rho^w \mathbf{v}^w + \rho^l \mathbf{v}^l) = 0 \quad (4-5)$$

如果忽略相与相之间的质量供给, 则第 α 相的动量和动量矩守恒方程可以写为:

$$\rho^\alpha \frac{\partial \mathbf{v}^\alpha}{\partial t} + \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha \cdot \nabla \mathbf{v}^\alpha = \text{div} \mathbf{T}^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{b}^\alpha + \pi^\alpha \quad (4-6)$$

其中 \mathbf{T}^α 是第 α 组分偏应力张量; \mathbf{b}^α 是第 α 组分的外部偏体力密度; π^α 是混合物中其它相对第 α 组分的动量供给。对公式(4-6)求和, 可以得到整个混合物的动量守恒方程, 如下:

$$\sum_{\alpha=s,w,l} \rho^\alpha \frac{\partial \mathbf{v}^\alpha}{\partial t} + \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha \cdot \nabla \mathbf{v}^\alpha = \text{div} \mathbf{T} + \sum_{\alpha=s,w,l} \rho^\alpha \mathbf{b}^\alpha \quad (4-7)$$

其中 $\mathbf{T} = \mathbf{T}^s + \mathbf{T}^w + \mathbf{T}^l$ 表示整个混合物的总应力。上式用到了公式 $\pi^s + \pi^w + \pi^l = 0$ ，其表示整个混合物中的动量供给总和为零。

由第 α 组动量矩守恒方程可以得到：

$$\hat{\mathbf{M}}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha - \mathbf{T}_\alpha^T \quad (4-8)$$

其中 $\hat{\mathbf{M}}_\alpha$ 是混合物中其它相对第 α 组分的动量矩供给。当我们忽略局部的动量矩供给时，可以得到应力张量是对称的。

对于混合物材料的每一相都有能量平衡，所以我们可以写出下面混合物中第 α 相的能量守恒方程：

$$\rho^\alpha \frac{\partial e^\alpha}{\partial t} + \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha \cdot \nabla e^\alpha = \text{tr}(\mathbf{T}^\alpha \mathbf{L}^\alpha) - \text{div} \mathbf{q}^\alpha + \rho^\alpha r^\alpha + \varepsilon^\alpha \quad (4-9)$$

其中 e^α 是第 α 相的内能； \mathbf{L}^α 表示第 α 相的速度梯度； \mathbf{q}^α 是第 α 组分偏热流矢量； r^α 是第 α 组分的产生应密度； ε^α 是其它组分对第 α 组分的能量供给。

混合物材料中的第 α 相的热力学第二定律的表达式可以写为：

$$\rho^\alpha \dot{\eta}_\alpha + \text{div} \left(\frac{\mathbf{q}_\alpha}{\theta_\alpha} + \rho^\alpha \eta_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) - \frac{\rho^\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} \geq 0 \quad (4-10)$$

则对于混合物材料的整体的热力学第二定律可以表示为：

$$\sum_{\alpha=s,w,l}^N \left[\rho^\alpha \frac{D\eta^\alpha}{Dt} + \text{div} \frac{\mathbf{q}^\alpha}{T} - \rho^\alpha \frac{r^\alpha}{T} \right] \geq 0 \quad (4-11)$$

如第二章中所示，引入 Helmholtz 自由能（Helmholtz free energy）密度 ψ_α ，其表达式如下：

$$A^\alpha = e^\alpha - T\eta^\alpha \quad (4-12)$$

将第 α 相的能量守恒方程(4-9)和 Helmholtz 自由能密度式(4-12)代入到第 α 相的热力学第二定律的表达式(4-10)中，熵不等式可以写为：

$$\sum_{\alpha=s,w,l}^N \left[-\rho^\alpha \left(\frac{DA^\alpha}{Dt} + \eta^\alpha \frac{DT}{Dt} \right) + \text{tr}(\mathbf{T}^\alpha \mathbf{L}^\alpha) - \pi^\alpha \cdot \mathbf{v}^\alpha - q^\alpha \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{T} \right] \geq 0 \quad (4-13)$$

由第二章章中的本构假设部分，我们假定取 $T, \mathbf{C}, \rho^w, \rho^l$ 为独立变量，Helmholtz 自由能 A^α 为相对变量，则其可以表示为：

$$A^\alpha = A^\alpha(T, \mathbf{C}, \rho^w, \rho^l, c^F) \quad (4-14)$$

对上式(4-14)对时间求偏导, 则得到:

$$\frac{DA^\alpha}{Dt} = \frac{\partial A^\alpha}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial A^\alpha}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial A^\alpha}{\partial \rho^w} \frac{\partial \rho^w}{\partial t} + \frac{\partial A^\alpha}{\partial \rho^i} \frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial A^\alpha}{\partial c^F} \frac{\partial c^F}{\partial t} \quad (4-15)$$

我们把公式(4-13)中的求和形式分解成如下形式:

$$\begin{aligned} & -\rho^s \left(\frac{DA^s}{Dt} + \eta^s \frac{DT}{Dt} \right) + \text{tr}(\mathbf{T}^s \mathbf{L}^s) - \pi^s \cdot \mathbf{v}^s - q^s \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{T} \\ & -\rho^w \left(\frac{DA^w}{Dt} + \eta^w \frac{DT}{Dt} \right) + \text{tr}(\mathbf{T}^w \mathbf{L}^w) - \pi^w \cdot \mathbf{v}^w - q^w \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{T} \\ & -\rho^i \left(\frac{DA^i}{Dt} + \eta^i \frac{DT}{Dt} \right) + \text{tr}(\mathbf{T}^i \mathbf{L}^i) - \pi^i \cdot \mathbf{v}^i - q^i \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{T} \geq 0 \end{aligned} \quad (4-16)$$

将公式(4-15)代入到熵不等式(4-16)中, 并对其中一些项化简可以得到如下公式:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=s,w,i} -\rho^\alpha \left(\frac{\partial A^\alpha}{\partial T} + \eta^\alpha \right) \frac{DT}{Dt} - \frac{1}{T} (q^s + q^w + q^i) \text{div} \mathbf{T} \\ & + \text{tr} \left[\left(\mathbf{T}^s + \phi^s \lambda \mathbf{I} - 2\mathbf{F} \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial C} + \rho^w \frac{\partial A^w}{\partial C} + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial C} \right) \mathbf{F}^T \right) \mathbf{L}^s \right] \\ & - 2c_o^F (\det C) f^i \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial c^F} + \rho^w \frac{\partial A^w}{\partial c^F} + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial c^F} \right) \mathbf{I} \Bigg] \\ & + \text{tr} \left[\left(\mathbf{T}^w + \phi^w \lambda \mathbf{I} + \rho^w \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^w} + \rho^w \frac{\partial A^w}{\partial \rho^w} + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial \rho^w} \right) \mathbf{I} \right) \mathbf{L}^w \right] \\ & + \text{tr} \left[\left(\mathbf{T}^i + \phi^i \lambda \mathbf{I} + \rho^i \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^i} + \rho^w \frac{\partial A^w}{\partial \rho^i} + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial \rho^i} \right) \mathbf{I} \right) \mathbf{L}^i \right] \\ & + \rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^w} (\dot{\mathbf{v}}^w - \mathbf{v}^s) \cdot \nabla \rho^w + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial \rho^w} (\mathbf{v}^w - \mathbf{v}^i) \cdot \nabla \rho^w \\ & + \rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^i} (\mathbf{v}^i - \mathbf{v}^s) \cdot \nabla \rho^i + \rho^i \frac{\partial A^w}{\partial \rho^i} (\mathbf{v}^i - \mathbf{v}^w) \cdot \nabla \rho^i \\ & + \rho^w (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^w) \cdot [\nabla C] \frac{\partial A^w}{\partial C} + \rho^i (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^i) \cdot [\nabla C] \frac{\partial A^i}{\partial C} \\ & + c_o^F f^i \left[\rho^w \frac{\partial A^w}{\partial c^F} (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^w) + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial c^F} (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^i) \right] \cdot [\nabla C] \mathbf{C}^{-1} \\ & - \pi^s \cdot \mathbf{v}^s - \pi^w \cdot \mathbf{v}^w - \pi^i \cdot \mathbf{v}^i \geq 0 \end{aligned} \quad (4-17)$$

因为熵不等式对于任意热力学过程都成立, 且熵不等式是 $\mathbf{L}^s, \mathbf{L}^w, \mathbf{L}^i$ 的线性函数, 因为 $\mathbf{L}^s, \mathbf{L}^w, \mathbf{L}^i$ 是任意独立变化的, 为了保证不等式成立, 它们的各项系数必须为零, 可以得到本构关系和动量供给:

$$\mathbf{T}^s = 2\mathbf{F} \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial C} + \rho^w \frac{\partial A^w}{\partial C} + \rho^i \frac{\partial A^i}{\partial C} \right) \mathbf{F}^T \quad (4-18)$$

$$\mathbf{T}'' = -\rho'' \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho''} + \rho'' \frac{\partial A''}{\partial \rho''} + \rho^l \frac{\partial A^l}{\partial \rho''} \right) \mathbf{I} \quad (4-19)$$

$$\mathbf{T}' = -\rho' \left(\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho'} + \rho'' \frac{\partial A''}{\partial \rho'} + \rho^l \frac{\partial A^l}{\partial \rho'} \right) \mathbf{I} \quad (4-20)$$

$$\begin{aligned} \pi^s = & -\rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho''} \nabla \rho'' + \rho'' [\nabla C] \frac{\partial A''}{\partial C} + \rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^l} \nabla \rho^l \\ & + \rho^l [\nabla C] \frac{\partial A^l}{\partial C} + K_{sw}(\mathbf{v}'' - \mathbf{v}^s) + K_{ls}(\mathbf{v}^l - \mathbf{v}^s) \end{aligned} \quad (4-21)$$

$$\begin{aligned} \pi'' = & \rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho''} \nabla \rho'' - \rho'' [\nabla C] \frac{\partial A''}{\partial C} + \rho^l \frac{\partial A^l}{\partial \rho''} \nabla \rho'' \\ & - \rho'' \frac{\partial A''}{\partial \rho^l} \nabla \rho^l + K_{sw}(\mathbf{v}^s - \mathbf{v}'') + K_{wl}(\mathbf{v}^l - \mathbf{v}'') \end{aligned} \quad (4-22)$$

$$\begin{aligned} \pi^l = & \rho^s \frac{\partial A^s}{\partial \rho^l} \nabla \rho^l - \rho^l [\nabla C] \frac{\partial A^l}{\partial C} - \rho^l \frac{\partial A^l}{\partial \rho''} \nabla \rho'' \\ & + \rho'' \frac{\partial A''}{\partial \rho^l} \nabla \rho^l + K_{ls}(\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^l) + K_{wl}(\mathbf{v}'' - \mathbf{v}^l) \end{aligned} \quad (4-23)$$

我们假定三相介质材料是均匀的并且各向同性，固相是一种线弹性材料，忽略固相的线性性质，液相为无粘性流体。由于固相是一种多孔可渗透的材料，液相在固相中可以渗透，并且我们假定液相在固相的渗透系数与应变无关，同时忽略液相和离子相之间的作用。应用无穷小应变理论对公式(4-18)~(4-23)进行简化，可以得到下列公式：

$$\boldsymbol{\sigma}^s = -\phi^s p + \lambda \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4-24)$$

$$\boldsymbol{\sigma}'' = -\phi'' p \mathbf{I} \quad (4-25)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^l = -T_c \mathbf{I} \quad (4-26)$$

$$\pi^s = K_{sw}(\mathbf{v}'' - \mathbf{v}^s) + K_{ls}(\mathbf{v}^l - \mathbf{v}^s) \quad (4-27)$$

$$\pi'' = K_{sw}(\mathbf{v}^s - \mathbf{v}'') \quad (4-28)$$

$$\pi^l = K_{ls}(\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^l) \quad (4-29)$$

其中 p 为液相压力， λ, μ 是拉梅系数， $T_c = K_c c$ 是由于离子引起的膨胀应力， K_{sw}, K_{ls} 分别为液相和固相的扩散阻力系数。

对公式(4-24)~(4-26)求和，可以得到混合物整体的应力张量表达式：

$$\boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{I} - T_c \mathbf{I} + \lambda \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4-30)$$

对于这个混合物的线动量守恒方程，考虑在静态情况，则由公式(4-6)得到：

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (4-31)$$

对于液相的动量守恒方程，忽略液相的速度和体力，公式(4-6)可以简化为：

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma}'' + \pi'' = 0 \quad (4-32)$$

将液相的动量供给项公式(4-28)代入到液相的动量守恒方程公式(4-32), 并可以得到公式:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}^w + K_{sw}(\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^w) = 0 \quad (4-33)$$

将上式(4-33)和液相的本构方程公式(4-25)代入到液相的质量守恒方程公式(4-5), 可以得到:

$$\operatorname{div} \left(\frac{\phi^{w2}}{K_{sw}} \nabla p + \mathbf{v}^s \right) = 0 \quad (4-34)$$

对于离子的扩散, 忽略液相和固相对离子扩散的影响, 则可以由质量守恒方程得到离子的扩散方程:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D \nabla^2 c = 0 \quad (4-35)$$

其中 c 为摩尔浓度, D 是离子扩散系数。

至此得到三相介质的基本方程, 我们总结一下三相介质的控制方程和本构方程:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} - K_c c \mathbf{I} + \lambda \operatorname{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4-36)$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (4-37)$$

$$\nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) = 0 \quad (4-38)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D \nabla^2 c = 0 \quad (4-39)$$

4.3 三相介质的化学-力学耦合有限元方程

下面给出三相介质混合物的边界条件。在力学场中边界条件, 假定在边界 Γ_u^s 上满足位移条件, 即:

$$\mathbf{u}^s = \bar{\mathbf{u}}^s \quad (\text{on } \Gamma_u^s) \quad (4-40)$$

同时在边界 Γ_t^s 上受力载荷

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}_e^s = \bar{\mathbf{t}}^s \quad (\text{on } \Gamma_t^s) \quad (4-41)$$

其中 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_E^s$ 可理解为作用在边界上的有效应力向量。

液体相的边界条件有:

$$p\mathbf{n} = \bar{p}\mathbf{n} \quad (\text{on } \Gamma_p^f) \quad (4-42)$$

$$\frac{\phi^f}{K} \nabla p \cdot \mathbf{n} = \mathbf{q}_f \quad (\text{on } \Gamma_q^f) \quad (4-43)$$

其中 $p\mathbf{n}$ 为孔隙压力产生的应力向量, $\kappa^F \nabla p \mathbf{n}$ 为流体通过物体单位表面积沿外法线方向的流量。

离子扩散的边界条件为:

$$c = \bar{c} \quad (\text{on } \Gamma_c^L) \quad (4-44)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = q^L \quad (\text{on } \Gamma_q^L) \quad (4-45)$$

三相介质化学-力学耦合问题的基本方程式(4-36)~(4-39)以及边界条件式(4-40)~(4-43)。首先建立这些方程的等效积分形式, 采用加权余值法, 得到:

$$\int_V w^s \nabla \cdot (-p\mathbf{I} - K_c c \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^s) dV + \int_{\Gamma_f} w^s \cdot (\hat{\mathbf{t}}^s - \mathbf{t}^s) d\Gamma = 0 \quad (4-46)$$

$$\begin{aligned} & \int_V w^f \nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) dV + \int_{\Gamma_f} \bar{w}^f \cdot (\hat{p} - p) \mathbf{n} d\Gamma \\ & + \int_{\Gamma_f} w^f \left(\frac{\phi^f}{K} \nabla p \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}_f \right) d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (4-47)$$

$$\int_V w^l \left(\frac{\partial c}{\partial t} + D \nabla^2 c \right) dV + \int_{\Gamma_q} w^l (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} - q^l) d\Gamma = 0 \quad (4-48)$$

其中 w^s, w^f, w^l 是任意权函数。 $\mathbf{u}^s = \hat{\mathbf{u}}^s \quad (\text{on } \Gamma_u^s)$ 和 $c = \hat{c} \quad (\text{on } \Gamma_c^l)$ 为强迫边界条件。

将任意函数代入到式(4-46)~(4-48), 并对每个方程的左端项的第一项进行分部积分, 则可以分别得到微分方程的积分弱形式:

$$\begin{aligned} & \int_V w^s \nabla \cdot (-p\mathbf{I} - K_c c \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^s) dV \\ & = - \int_V \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} - K_c c \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^s) dV + \int_{\Gamma_f} w^s \cdot (-p\mathbf{I}) \mathbf{n} d\Gamma \\ & + \int_{\Gamma_f} w^s \cdot (-K_c c \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^s) \mathbf{n} d\Gamma \end{aligned} \quad (4-49)$$

$$\begin{aligned} & \int_V w^f \nabla \cdot \left(-\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} + \mathbf{v}^s \right) dV \\ & = \int_V w^f \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV - \int_{\Gamma_f} w^f \cdot \left(\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} \right) \cdot \mathbf{n} d\Gamma \\ & + \int_V \nabla w^f \cdot \left(\frac{\phi^f}{K} \nabla p \mathbf{I} \right) dV \end{aligned} \quad (4-50)$$

$$\begin{aligned} & \int_V w^l \left(\frac{\partial c}{\partial t} + D \nabla^2 c \right) dV \\ & = \int_V w^l \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV + \int_{\Gamma_q} w^l (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) d\Gamma - \int_V \nabla w^l \cdot \mathbf{J} dV \end{aligned} \quad (4-51)$$

将式(4-49)~(4-51)分别代入到方程(4-46)~(4-48)中, 可以得到积分弱形式:

$$\begin{aligned}
 & -\int_V \nabla w^s \cdot (-p\mathbf{I} - K_c c \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^s) dV + \int_V w^s \nabla \cdot \mathbf{v}^s dV + \int_V \nabla w^s \cdot \left(\frac{\phi^s}{K} \nabla p \right) dV \\
 & + \int_V w^s \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV - \int_V \nabla w^s \cdot \mathbf{J} dV \\
 & = -\int_{\Gamma_f} w^s \cdot \hat{\mathbf{t}}^s d\Gamma + \int_{\Gamma_f} w^s \cdot (\hat{\mathbf{p}} \mathbf{n}) d\Gamma + \int_{\Gamma_f} w^s \mathbf{q}^s d\Gamma - \int_{\Gamma_f} w^s \mathbf{q}^l d\Gamma
 \end{aligned} \quad (4-52)$$

现在对位移、速度、压力和浓度进行插值,

$$\mathbf{u}^s = \mathbf{N} \mathbf{u}_n^s, \quad p = \mathbf{N}_p p_n, \quad c = \mathbf{N}_c c_n \quad (4-53)$$

采用伽辽金法, 权函数的插值形式为:

$$\mathbf{w}^s = \mathbf{N} \mathbf{w}_n^s, \quad w = \mathbf{N}_p w_n, \quad w^l = \mathbf{N}_c w_n^l \quad (4-54)$$

将式(4-53)和(4-54)代入式(4-52)中, 可得有限元方程:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} \mathbf{u}_n^s + \mathbf{A} p_n + \mathbf{D} c_n &= \mathbf{f}_n^s \\
 (\mathbf{A})^T \mathbf{u}_n^s + \mathbf{E} p_n &= \mathbf{f}_n^F \\
 \mathbf{G} \dot{c}_n - \mathbf{C} c_n - \mathbf{M} \mathbf{u}_n^s &= \mathbf{f}_n^L
 \end{aligned} \quad (4-55)$$

写为矩阵形式, 即为:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{A}^T & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{G} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{u}}_n^s \\ \dot{p}_n \\ \dot{c}_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{A} & \mathbf{D} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{M} & \mathbf{0} & -\mathbf{C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_n^s \\ p_n \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_n^s \\ \mathbf{f}_n^F \\ \mathbf{f}_n^L \end{bmatrix} \quad (4-56)$$

其中

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} &= \int_V \mathbf{B}^T \mathbf{D}^s \mathbf{B} dV, & \mathbf{A} &= \int_V (\mathbf{L} \mathbf{B})^T \mathbf{N}_p dV \\
 \mathbf{D} &= \int_V \mathbf{K}_c (\mathbf{L} \mathbf{B}_c)^T \mathbf{N}_c dV, & \mathbf{f}_n^s &= \int_{\Gamma_f} \mathbf{N}^T \hat{\mathbf{t}}^s d\Gamma + \int_{\Gamma_f} \mathbf{N}^T \hat{\mathbf{p}} \mathbf{n} d\Gamma \\
 \mathbf{E} &= \int_V \kappa^F \mathbf{B}_p^T \mathbf{B}_p dV, & \mathbf{f}_n^F &= \int_{\Gamma_f} \mathbf{N}_p^T \mathbf{q}^F d\Gamma \\
 \mathbf{G} &= \int_V \mathbf{N}_c^T \mathbf{N}_c dV, & \mathbf{C} &= -\int_V \mathbf{D} \mathbf{B}_c^T \mathbf{B}_c dV \\
 \mathbf{M} &= -\int_V \mathbf{K}_p \mathbf{B}_c^T \mathbf{B} dV, & \mathbf{f}_n^L &= \int_{\Gamma_q} \mathbf{N}_c^T \mathbf{q}^l d\Gamma
 \end{aligned} \quad (4-57)$$

这里 $\mathbf{N}, \mathbf{N}_p, \mathbf{N}_c$ 为形函数矩阵, $\mathbf{B}, \mathbf{B}_p, \mathbf{B}_c$ 分别为应变矩阵。 \mathbf{D}^s 为材料刚度张量。

到此就推导出了聚合物胶体的在考虑化学效应影响时的有限元方程, 可以写为:

$$\mathbf{C} \dot{\mathbf{u}} + \mathbf{K} \mathbf{u} = \mathbf{f} \quad (4-58)$$

其中

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{A}_n^T & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{G}_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{A} & \mathbf{D} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{M} & \mathbf{0} & -\mathbf{C} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{f} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_n^s \\ \mathbf{f}_n^F \\ \mathbf{f}_n^L \end{bmatrix} \quad (4-59)$$

4.4 本章小结

本章研究了三相介质的化学-力学耦合现象，其中包括固相、液相和自由离子相，并且描述了三相介质由于离子扩散而产生的体积膨胀或收缩的现象。基于混合物理论建立了三相介质的化学-力学耦合模型，推导出了三相介质的本构方程(4-18)~(4-23)和控制方程，并忽略一些相与相之间的一些复杂作用，应用无穷小应变理论对得到的方程简化，从而得到了三相介质的线性方程(4-36)~(4-39)。最后推导了三相介质的有限元方程。

第五章 聚合物胶体化学-力学耦合行为的数值模拟

5.1 引言

聚合物胶体可以看作由聚合物网络、盐离子和水组成。这种材料具有导电性、膨胀性和高分子兼容性,因此在发生力学变形过程中,还同时存在其它复杂的物理过程、化学过程和生物过程,而且这些过程往往是相互影响和互为制约。聚合物胶体在外界的刺激下能发生可逆体积应变并且体积变化可以达到很大,有时能膨胀到原始体积的几倍到几十倍,其与生物柔韧组织具有相似的功能。基于这种独特的性质,聚合物胶体被广泛用来制作各种仿生器件,如人造肌肉和化学、pH传感器。

由于多场耦合的机制十分复杂,对于此类多孔介质多场耦合现象的研究吸引了大量的学者的注意。此类多孔材料研究涉及力学场、化学场和温度场等以及它们的相互作用与耦合。Bowen^[18-20]以现代连续介质力学框架内的混合物理论为基础,将体积分数视为独立变量,给出了不可压缩和可压缩流体饱和多孔介质模型。Lai^[25]等描述了软骨组织的膨胀和离子的转移,并用非线性有限元方法模拟了软骨组织的变形和膨胀。Loret^[68-70]等建立了关节软骨组织的电-力-化耦合的三相模型,写出了关节软骨的本构方程。Gajo^[34, 71]等建立了饱和粘土的两相模型,描述了两相之间的质量传输与扩散。并推导了弹塑性本构方程。Boer^[3, 16, 44]等概括了多相混合理论的推导过程,并且给出了一些数值模拟算例。杨庆生^[72]等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行为。Riken^[73]等基于混合理论建立了三相模型,包括固体、孔隙水和营养物质,模拟了生物组织中的化学-力学耦合和生长现象。Li Hua^[12, 74]等中阐述了响应水凝胶的化-电-力耦合行为,发展用来描述生物材料的膨胀的 pH 刺激多效应耦合模型(MECpH)。这个模型描述电势效应、力学变形和离子流的传输,在固定电荷离子团的浓度和扩散水凝胶离子之间建立了联系。

本章在总结以上文献中关于材料的化学-力学耦合的研究方法,采用第四章中建立的基于混合物理论的三相介质的化学-力学耦合模型,对聚合物胶体进行数值模拟。

5.2 聚合物胶体材料

聚合物水凝胶是由高分子三维网络与溶剂水组成的多元体系,是一种能够吸收大量水分从而引起宏观(体积)形状变化的聚合物网络,是自然界普遍存在的一种物质。所谓智能水凝胶,是指那些对温度、pH 值、盐离子、力学载荷、溶剂、光强、电/磁场强度等一种或几种参量敏感,并且在其作用下自身的物理化学性质会产生可逆变化的水凝胶。由于这类材料对外界刺激的响应可逆性使其在分子器件,调光材料,生物活性物质的温和、高效分离,酶和细胞的智能固定化以及药物可控释放等高新技术领域有广泛应用前景,而其研究和应用涉及众多学科,具有多学科交叉的特点,是目前具有挑战性的高新技术研究前沿领域^[75]。

5.3 数值算例

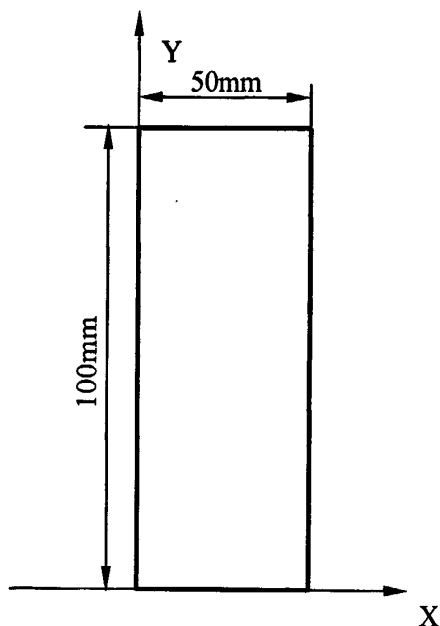


图 5-1 聚合物胶体的几何模型
Fig.5-1 The geometry model of polymer gel.

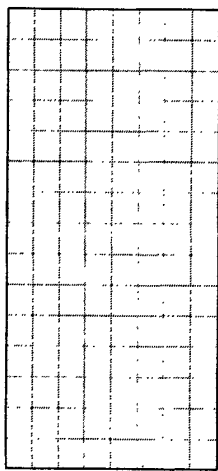


图 5-2 聚合物胶体的有限元网格模型
Fig.5-2 The finite element model of polymer gel.

如图 5-1 所示, 50mm×100mm 的聚合物板 ABCD, E、F、O 分别为 AB、CD、EF 的中点, 其中 AB 边长为 100mm, AD 边长为 50mm。我们假定模型为平面应变问题。其中聚合物胶体的各种材料参数见表 5-1。

表 5-1 聚合物胶体的材料参数

Table 5-1 the material coefficients of polymer gel.

E	1.08 MPa	D	$4.9e-8 \text{ m}^2/\text{s}$
ν	0.48	K_c	$298 \times 8.314 \text{ J/mol}$

当初始条件为：聚合物中离子初始浓度为 159mol/m^3 ，模型中的初始压力为零。力学边界条件为 BC 边在 X 方向的位移固定，AB 边在 Y 方向的位移固定，其余边自由并没有外力作用；离子浓度的边界条件为 BC 边施加一个 200mol/m^3 的固定浓度载荷，其余边与外界没有浓度交换；压力边界条件为 BC 边压力为零，其余边的压力通量为零。

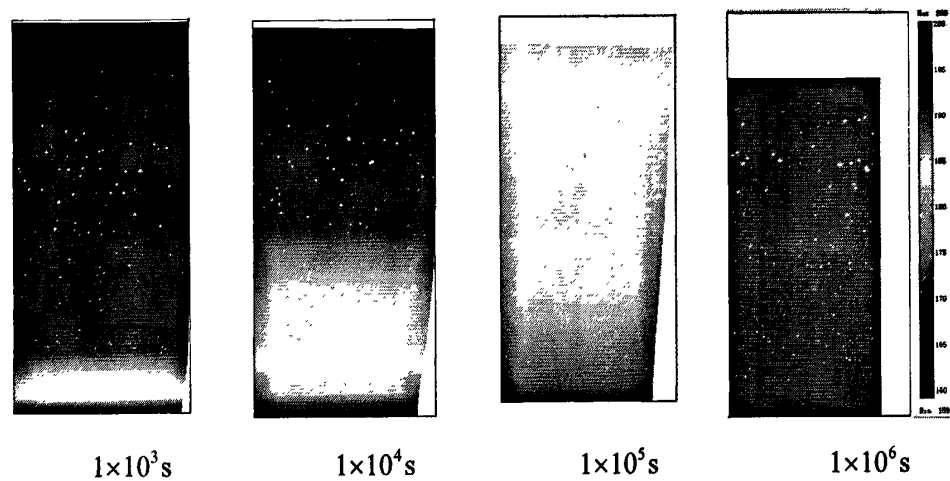


图 5-3 聚合物胶体在不同时刻的变形图

Fig.5-3 The deformation of polymer gel in different time

图 5-3 给出了模型在不同时刻的变形图，其中变形的放大因子为 40。由图 5-3 中我们可以看出由于模型中初始浓度为 159mol/m^3 并且在 BC 边上作用一个大小为 200mol/m^3 的固定浓度，所以离子向模型内部扩散。由于模型中离子浓度的变化导致了材料的体积应变，所以我们看出当 $1 \times 10^3 \text{ s}$ 时离子开始由边界 BC 向模型内部扩散；当 $t=1 \times 10^4 \text{ s}$ 时，离子继续向模型内部扩散，可以看出模型中离子浓度增大的区域比 $t=1 \times 10^3 \text{ s}$ 时的面积增加，而由于离子浓度的增大引起模型的变形也比较明显；当 $t=1 \times 10^5 \text{ s}$ 时，离子继续扩散；最终当 $t=1 \times 10^6 \text{ s}$ 时，我们可以看出离子在整个模型中的浓度等于 BC 边的固定浓度 200mol/m^3 。

图 5-4 和 5-5 中分别给出了 D 点和 F 点的离子浓度随时间的变化曲线。由图 5-4 中，可以看出点 D 在 $t=0 \text{ s}$ 时，浓度为 159mol/m^3 ，随着时间的增加 D 点的离子浓度非线性增加，最终大约在 $t=5 \times 10^5 \text{ s}$ 时等于边界 BC 出的离子浓度 200mol/m^3 ，所以图 5-4 也反映了离子在模型中的扩散。图 5-5 中给出了点 F 的离子浓度随时间变化曲线，点 F 的离子浓度变化和点 D 的离子浓度变化大致相同，只是点 F 较点 D 较早达到平衡状态。

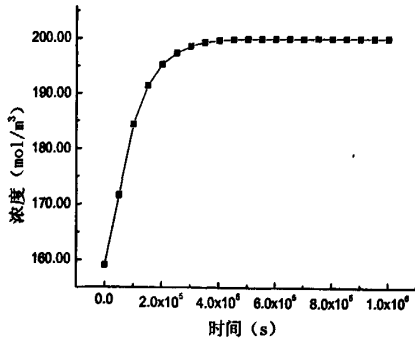


图 5-4 D 点的浓度随时间变化曲线
Fig.5-4 The concentration curve of point D

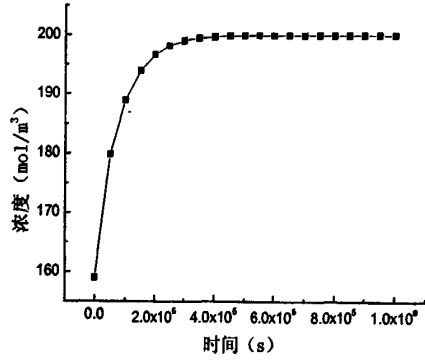
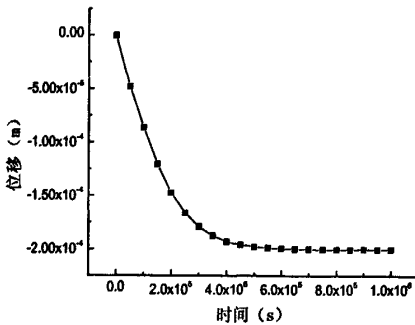
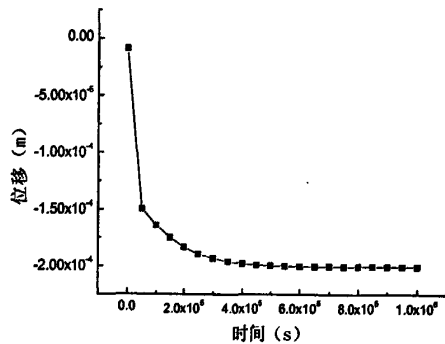


图 5-5 F 点的浓度随时间变化曲线
Fig.5-5 The concentration curve of point F

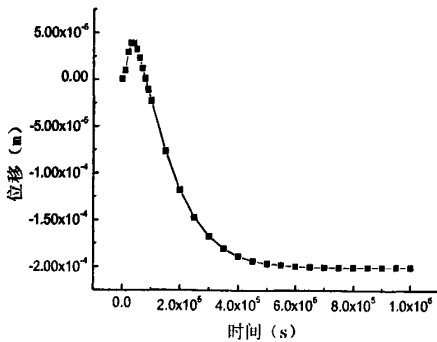


(a)

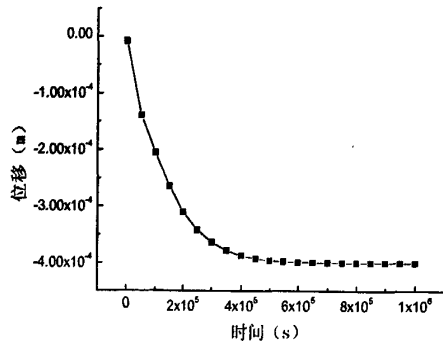


(b)

图 5-6 F 点在 X 和 Y 方向位移随时间变化图
Fig.5-6 The displamnt curve of point F in X and Y directions



(a)



(b)

图 5-7 D 点在 X 和 Y 方向位移随时间变化图
Fig.5-7 The displacement curve of point D in X and Y directions

图 5-6 和 5-7 中分别给出了点 F 和点 D 的 X 方向和 Y 方向位移随时间的变化曲线。由于边界 BC 存在大小为 200mol/m^3 的离子浓度，从 $t=0\text{s}$ 时刻开始离子向模型内部扩散。由于离子的扩散使得模型内部的离子浓度发生变化，由于聚合物胶体材料存在着化学-力学耦合特性——离子浓度的变化引起聚合物胶体的体

积应变。由图 5-6(a)可知，则点 F 的 X 方向的位移从 $t=0s$ 时刻非线性减小最终达到平和状态，其位移等于 $0.2\times10^{-3}m$ 。由于 5-6(b)，同样可以看出点 F 在 Y 方向的位移也是从 0 时刻开始非线性减小最终达到平衡状态，其在 Y 方向的位移大小为 $0.2\times10^{-3}m$ 。由图 5-7(a)可以看出点 D 在 X 方向位移在刚开始有一个正位移这是由于离子在刚开始向模型中扩散使得模型底部缩小从而引起了模型顶部点 D 在 X 方向上有一个正的位移，随着时间的增加点 D 的 X 方向的位移逐渐减小，最终达到平衡状态。由以上结论可以看出模型由于离子的扩散从而引起了模型的变形。

由于聚合物胶体是由固相（聚合物网络结构）、液相（空隙水）和离子相组成。当离子在聚合物胶体中扩散，引起了聚合物胶体材料产生一个体积应变。由于聚合物胶体中存在着液相，因而由于聚合物胶体材料产生的体积应变将会引起其空隙水压力的变化。如图 5-8 中所示，在不同时刻中聚合物胶体中液相的压力分布也不相同。由于在 1×10^4s 时刻离子扩散还没有到达模型的顶部，所以在模型的顶部液相的压力近似为零，同时由于模型中底部的 BC 边的压力边界为零，所以在模型的底部压力为零。由图 5-8 中的 $t=5\times10^4s$ 、 1×10^5s 可以看出由于离子进一步向模型内部扩散，从而引起了模型更大的变形，其中液相的压力也不断变大，最终由于模型中的 BC 边的压力边界条件为零，所以在平衡状态时模型中的压力为零。

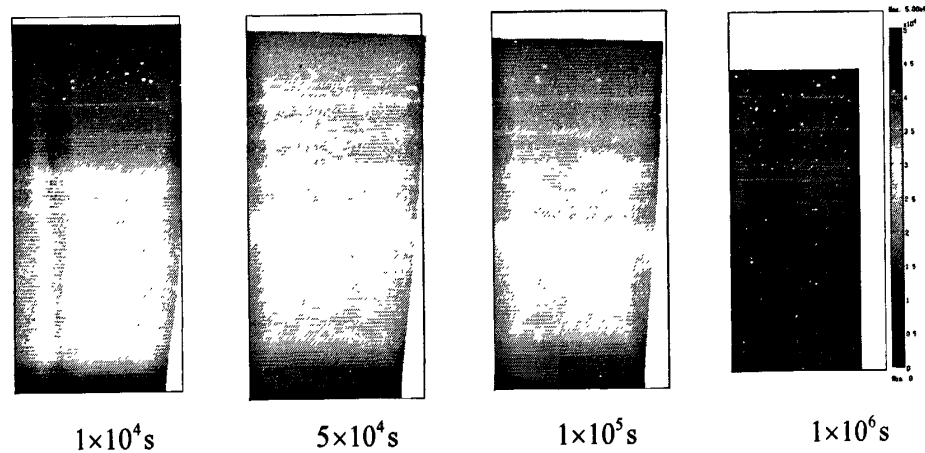


图 5-8 不同时刻模型中液相压力分布图

Fig.5-8 The pore press distribution for the model in different time

图 5-9~5-12 分别给出了点 F、D、A 和 O 的压力随时间变化的曲线。从图 5-9~5-12，可以看出点 F、D、A 和 O 的压力在 $t=0$ 时刻从零开始增加达到一个最高点，然后逐渐减小最后达到平衡状态时的压力为零。这是由于离子扩散引起的聚合物胶体产生体积应变，由于聚合物胶体中存在液相，从而由于体积应变产生了液相的压力变化，由于模型底部 BC 边的边界条件为零，液相从边界 BC 逐渐排除，从而最终状态的聚合物胶体中的液相压力为零。以上结果可以看出聚合物胶体中的离子扩散不仅引起了聚合物胶体发生变形，也引起了聚合物胶体的液

相压力变化。

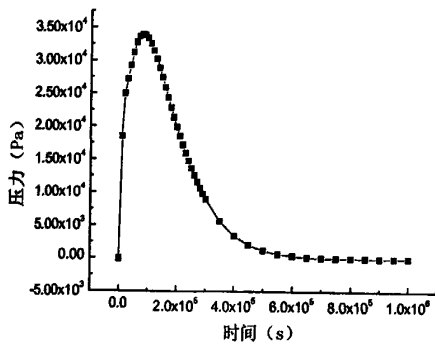


图 5-9 F 点液相的压力随时间变化曲线
Fig.5-9 The pore press curve of point F

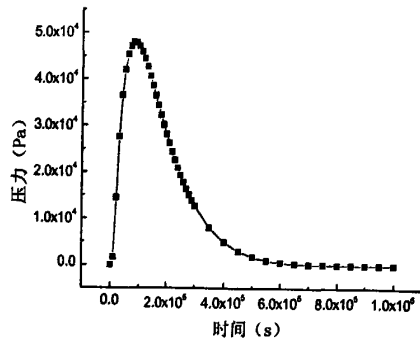


图 5-10 D 点液相的压力随时间变化曲线
Fig.5-10 The pore press curve of point D

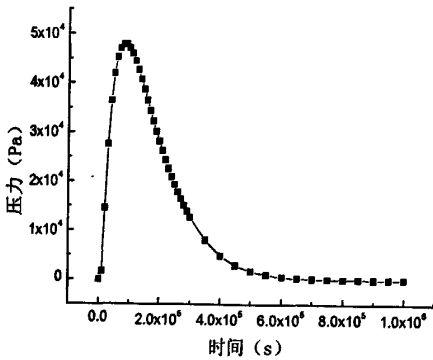


图 5-11 A 点液相的压力随时间变化曲线
Fig. 5-11 The pore press curve of point A

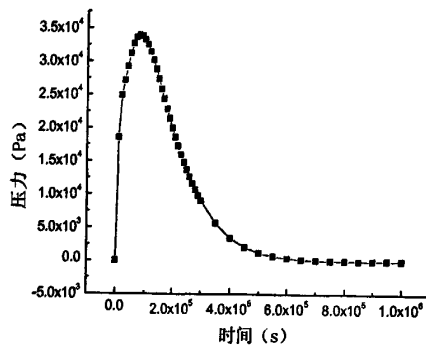


图 5-12 O 点液相的压力随时间变化曲线
Fig. 5-12 The pore press curve of point O

5.4 本章小结

本章根据第四章中建立的三相介质的化学-力学耦合模型，把此模型应用到聚合物胶体材料包括固相、液相和自由离子相，同时考虑聚合物胶体中离子的化学-力学耦合效应，即离子的浓度改变引起了固体相的变形。本章给出了一个聚合物胶体化学-力学耦合模拟算例。由数值算例的模拟结果可以得出，由于离子在聚合物胶体中扩散从而引起了聚合物胶体材料的变形。由于聚合物胶体产生了变形，并且在三相介质的化学-力学耦合模型中考虑了由于材料变形引起的液相的压力变化，所以从本章给出的结果中可以看出离子在聚合物胶体中的扩散引起了聚合物胶体材料的变形和其中液相压力的变化。

总结与展望

本文研究自然界中广泛存在的一些材料（生物组织、聚合物胶体、化学敏感的粘土）的多场耦合现象，如流固耦合现象、化学力学耦合现象（材料不仅在承受力学载荷时会发生材料变形，而且在受到化学刺激的作用下也会发生材料变形）等等。由于材料的这种特性，我们无法用一般现有的弹性或其它本构关系来描述这些材料的力学行为，所以有必要发展一种新的本构关系来描述这些复杂的材料属性。

由观察可以得到：这些具有化学-力学耦合现象的材料一般具有复杂的材料结构，例如：当聚合物材料在浸入盐溶液中，这时聚合物材料会吸收水，并且溶液中的盐离子会向聚合物中扩散。对这种饱和的聚合物材料研究发现，这种饱和状态的聚合物材料表现出了化学-力学耦合现象。这时我们发现材料中包含了三种不同状态的物质：聚合物网络结构、自由移动的水和自由扩散的离子。聚合物网络结构的几何模型十分复杂无法直接建模，并且其对离子的浓度变化时产生应力变化，自由移动的水在材料受到压力作用排出材料之外。正是这些物质的复杂的相互作用，从而产生了整体材料的复杂的性质。因此，我们产生了把材料看作为几相物质混合物而成的思想。因为我们仍然在连续介质范围内研究材料属性，所以把每一相物质看作均匀分布在整体材料域，而且所有相都重叠分布在整体材料域，用体积分数来描述每一相物质在材料中所占的体积的比例。以上便是应用混合物理论研究多相介质耦合性质的基本思路。

由于本构关系是基于经验并加以抽象化了的物质性质的数学描述。物质的性质是通过本构变量来体现的，在选择材料的本构变量以及在列出本构方程时，必须满足一定的物理和数学要求。根据连续介质理论中有关本构理论的推导方法，合理选择材料的独立本构变量，在每一相材料满足本构假设（Eringen 八公理假设）、基本的守恒方程和熵不等式的限制，得到每一相物质的本构方程和控制方程，然后结合给定的边界条件和初始条件，即可求解材料的变形。

最后本文根据以上介绍的混合物理论建立了两相流固耦合模型，推导了材料的本构方程，并且给出了两相流固耦合材料的有限元方程。本文把两相流固耦合模型应用到椎间盘组织，模拟了椎间盘组织在力学作用下的变形，给出了一些椎间盘的数值模拟结果。文中还把混合物理论应用到了三相材料中建立了描述材料化学-力学耦合现象的模型，考虑了聚合物胶体在离子浓度变化时产生体积膨胀和收缩现象，并建立了聚合物胶体在化学作用下的本构方程，模拟了聚合物胶体在化学作用下的材料响应。

我们可以看出混合物理论能够较好的描述复杂材料的多场耦合性质。混合物理论基于连续介质理论,但是又能够体现材料的微观复杂性,为我们描述复杂多相材料提供了一个可行的方法,同时混合物理论又需要进一步的完善和推广。在深度方面,需要深入理解混合物理论中数学表达与物理现象的联系,进一步扩展有关相与相有质量交换、化学反应等情况。在广度方面,要结合具体材料应用混合物理论得出能够反应材料特性的本构关系,比如可以把混合物理论应用到具体的生物软组织(心肌、血管壁组织等等)、一些高分子凝胶材料,并考虑生物组织中的一些具体材料结构和物理现象(如药物扩散以及药物对组织力学性能的影响)。

参考文献

- 1 贝尔. 多孔介质流体动力学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- 2 作彦卿. 多孔介质污染物迁移动力学. 上海: 上海交通大学出版社, 2007.
- 3 Boer R D. Development of porous media theories - a brief historical review. *Transport in Porous Media*. 1992, 9(1-2): 155-164.
- 4 De Boer R. On plastic deformation of soils. *International journal of plasticity*. 1988, 4(4): 371-391.
- 5 De Boer R. Thermodynamic structure of a fluid-saturated compressible and incompressible elastic porous solid. Fort Lauderdale, FL, USA: ASCE, 1996.
- 6 Terzaghi. K. Theoretical Soil Mechanics. New York: Wiley, 1943.
- 7 De Boer R. Highlights in the historical development of the porous media theory: Toward a consistent macroscopic theory. *Applied Mechanics Reviews*. 1996, 49(4): 201-262.
- 8 Biot, M. General Solutions of Equations of Elasticity and Consolidation. 1956: 78, 91-96.
- 9 De S K, Aluru N R. A chemo-electro-mechanical mathematical model for simulation of pH sensitive hydrogels. *Mechanics of Materials*. 2004, 36(5-6): 395-410.
- 10 De S K, Aluru N R, Johnson B, et al. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: Models, experiments, and simulations. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2002, 11(5): 544-555.
- 11 Wallmersperger T, Kroplin B, Gulch R W. Coupled chemo-electro-mechanical formulation for ionic polymer gels - Numerical and experimental investigations. *Mechanics of Materials*. 2004, 36(5-6): 411-420.
- 12 Li H, Yew Y K, Lam K Y, et al. Numerical simulation of pH-stimuli responsive hydrogel in buffer solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, 249(1-3): 149-154.
- 13 Moyne C, Murad M A. A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays: I homogenization analysis. *Transport in Porous Media*. 2006, 62(3): 333-380.
- 14 Ballhause D, Wallmersperger T. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: I. Chemical stimulation. *Smart Materials and Structures*. 2008, 17(4).
- 15 De Boer R. Reflections on the development of the theory of porous media. *Applied Mechanics Reviews*. 2003, 56(6): R27-R42.
- 16 De Boer. R. Theory of porous media: Hightligts in the historical development and current state. Berlin: Springer-verlag, 2000.
- 17 Drumheller D S. The theoretical treatment of a porous solid using a mixture theory. *International Journal of Solids and Structures*. 1978, 14(6): 441-456.
- 18 Bowen R. Theory of Mixtures. In *Continuum Physics*. New York: Academic Press, 1976.
- 19 Bowen R M. Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures.. *International Journal of Engineering Science*. 1980, 18(9): 1129-1148.
- 20 Bowen R M. Compressible porous media models by use of the theory of mixtures. *International Journal of Engineering Science*. 1982, 20(6): 697-735.
- 21 Mow V C, Kuei S C, Armstrong C G. Biphasic creep and stress relaxation of articular

- cartilage in compression: theory and experiments. Transactions of the ASME. Journal of Biomechanical Engineering. 1980, 102(1): 73-84.
- 22 刘馨燕, 严波, 刘海京. 关节软骨两相多孔介质非线性模型的有限元方法. 2004: 21, 61-65.
 - 23 李德源, 陈海斌, 王正国. 基于两相多孔介质模型的骨组织力学响应数值分析. 2004: 21, 381-386.
 - 24 颜功兴, 刘占芳, 酆光丰. 骨组织力电耦合效应的生物力学模型和有限元分析. 2009: 30, 2885-2887.
 - 25 Lai W M, Hou J S, Mow V C. A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors behaviors of articular cartilage. Transactions of the ASME. Journal of Biomechanical Engineering. 1991, 113(3): 245-258.
 - 26 Gu W Y, Lai W M, Mow V C. A mixture theory for charged-hydrated soft tissues containing multi- electrolytes: Passive transport and swelling behaviors. Journal of Biomechanical Engineering. 1998, 120(2): 169-180.
 - 27 Hueckel T A. Water mineral interaction in hygromechanics of clays exposed to environmental loads - a mixture-theory approach. canadian geotechnical journal. 1992, 29(6): 1071-1086.
 - 28 Hueckel T. On effective stress concepts and deformation in clays subjected to environmental loads - discussion. canadian geotechnical journal. 1992, 29(6): 1120-1125.
 - 29 Ma C M, Hueckel T. Effects of inter-phase mass-transfer in heated clays - a mixture theory. International Journal Of Engineering Science. 1992, 30(11): 1567-1582.
 - 30 Snijders H, Huyghe J M, Janssen J D. Triphasic finite element model for swelling porous media. UK: 1995.
 - 31 Huyghe J M, Janssen J D. Quadriphasic mechanics of swelling incompressible porous media. International Journal of Engineering Science. 1997, 35(8): 793-802.
 - 32 Huyghe J M, Janssen J D. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. Transport in Porous Media. 1998, 34(1-3): 129-141.
 - 33 Gajo A, Loret B, Hueckel T. Electro-chemo-mechanical couplings in saturated porous media: Elastic-plastic behaviour of heteroionic expansive clays. International Journal of Solids and Structures. 2002, 39(16): 4327-4362.
 - 34 Gajo A, Loret B. Finite element simulations of chemo-mechanical coupling in elastic-plastic homoionic expansive clays. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2003, 192(31-32): 3489-3530.
 - 35 Kaasschieter E F, Frijns A J H, Huyghe J M. Mixed finite element modelling of cartilaginous tissues. Pilsen, Czech republic: Elsevier, 2003.
 - 36 Loret B, Simoes F M F. Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters: a chemo-mechanical model. Mechanics of Materials. 2004, 36(5-6): 515-541.
 - 37 Loret B, Simoes F M F. A framework for deformation, generalized diffusion, mass transfer and growth in multi-species multi-phase biological tissues. European Journal of Mechanics, A/Solids. 2005, 24(5): 757-781.
 - 38 Sundaresan V, Leo D J. Chemo-mechanical model of biological membranes for actuation mechanisms. San Diego, CA, United states: SPIE, 2005.
 - 39 Loix F, Simoes F M F, Loret B. Articular cartilage with intra and extrafibrillar waters - Simulations of mechanical and chemical loadings by the finite element method. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2008, 197(51-52): 4840-4857.
 - 40 Lu X L, Wan L Q, Guo X E, et al. A linearized formulation of triphasic mixture theory for

- articular cartilage, and its application to indentation analysis. *Journal of Biomechanics*. 2010, 43(4): 673-679.
- 41 Lu X L, Sun D D N, Guo X E, et al. Indentation determined mechano-electrochemical properties and fixed charge density of articular cartilage. *Annals of Biomedical Engineering*. 2004, 32(3): 370-379.
- 42 Lu X L, Miller C, Chen F H, et al. The generalized triphasic correspondence principle for simultaneous determination of the mechanical properties and proteoglycan content of articular cartilage by indentation. *Journal of Biomechanics*. 2007, 40(11): 2434-2441.
- 43 黄义, 张引科. 多相空隙介质理论及其应用. 北京: 科学出版社, 2009.
- 44 De Boer R. Theory of porous media-past and present. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*. 1998, 78(7): 441-466.
- 45 De Boer R, Didwania A K. Two-phase flow and the capillarity phenomenon in porous solids - A continuum thermomechanical approach. *Transport in Porous Media*. 2004, 56(2): 137-170.
- 46 C T, R T. *Encyclopedia of Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1960.
- 47 匡震邦. 非线性连续介质力学. 上海: 上海交通大学出版社, 2002.
- 48 李松年, 黄执中. 非线性连续介质力学. 北京: 北京航空学院出版社, 1987.
- 49 爱林根 A. C. 连续统力学. 北京: 科学出版社, 1991.
- 50 郑家栋, 胡慧智, 徐鸿江, 等. 解 Biot 固结方程的有限元方法. *应用数学和力学*. 1982, (06): 793-805.
- 51 肖原黄传志. 二维固结问题的解析解. *岩土工程学报*. 1996, (03): 47-54.
- 52 Perie D, Korda D, Iatridis J C. Confined compression experiments on bovine nucleus pulposus and annulus fibrosus: sensitivity of the experiment in the determination of compressive modulus and hydraulic permeability. *Journal of Biomechanics*. 2005, 38(11): 2164-2171.
- 53 李晋唐. 关节软骨力学的单相理论和二相理论. *成都科技大学学报*. 1982, (03): 143-154.
- 54 Mow V C, Ateshian G A, Lai W M, et al. Effects of fixed charges on the stress-relaxation behavior of hydrated soft tissues in a confined compression problem. *International Journal of Solids and Structures*. 1998, 35(34-35): 4945-4962.
- 55 刘占芳, 励凌峰, 胡文军. 多孔硅橡胶有限变形的弹性行为. *应用力学学报*. 2002, (02): 48-51.
- 56 Loret B, Hueckel T, Gajo A. Chemo-mechanical coupling in saturated porous media: Elastic-plastic behaviour of homoionic expansive clays. *International Journal of Solids and Structures*. 2002, 39(10): 2773-2806.
- 57 Loret B, Khalili N. An effective stress elastic-plastic model for unsaturated porous media. *Mechanics of Materials*. 2002, 34(2): 97-116.
- 58 Loret B, Gajo A, Simoes F M F. 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(5): 763-782.
- 59 Sears J W. Solid freedom fabrication technologies: Rapid prototyping-rapid manufacturing. *International Journal of Powder Metallurgy*. 2001, 37(2): 29-30.
- 60 Wei H, Xuanhe Z, Jinxiong Z, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2008, 56(5): 1779-1793.
- 61 尹鹿, 袁振, 倪勇, 等. 数值模拟离子强度敏感水凝胶的多场特性. *力学学报*. 2005, (03): 363-367.

- 62 Ballhause D, Wallmersperger T. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: I. Chemical stimulation. *Smart Materials and Structures*. 2008, 17(4).
- 63 Wallmersperger T, Ballhause D. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels. II. Electrical stimulation. *Smart Materials and Structures*. 2008, 17(4): 45010-45012.
- 64 Wallmersperger T, Ballhause D. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: II. Electrical stimulation. *Smart Materials and Structures*. 2008, 17(4).
- 65 Wan L Q, Guo X E, Mow V C. A triphasic orthotropic laminate model for cartilage curling behavior: fixed charge density versus mechanical properties inhomogeneity. *Journal of Biomechanical Engineering*. 2010, 132(2): 24504-24505.
- 66 Gu W Y, Sun D N, Lai W M, et al. Analysis of the dynamic permeation experiment with implication to cartilaginous tissue engineering. *Transactions of the ASME. Journal of Biomechanical Engineering*. 2004, 126(4): 485-491.
- 67 Mow V C, Sun D N, Guo X E, et al. Chondrocyte-extracellular matrix interactions during osmotic swelling. *American Society of Mechanical Engineers, Bioengineering Division (Publication) BED*. 1999, 42: 133-134.
- 68 Loret B, Simoes F M F. Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters - mass transfer and generalized diffusion. *European Journal of Mechanics, A/Solids*. 2007, 26(5): 759-788.
- 69 Loret B, Simoes F M F. Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters: A chemo-mechanical model. *Mechanics of Materials*. 2004, 36(5-6): 515-541.
- 70 Loret B, Simoes F M F. Mechanical effects of ionic replacements in articular cartilage. Part I: The constitutive model. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*. 2005, 4(2-3): 63-80.
- 71 Gajo A, Loret B. Finite element simulations of chemo-mechanical coupling in elastic-plastic homoionic expansive clays. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2003, 192(31-32): 3489-3530.
- 72 杨庆生, 刘宝胜. 化-力耦合本构关系及有限元方程. *北京工业大学学报*. 2008,(02): 120-125.
- 73 Ricken T, Schwarz A, Bluhm J. A triphasic model of transversely isotropic biological tissue with applications to stress and biologically induced growth. *Computational Materials Science*. 2007, 39(1 SPEC. ISS.): 124-136.
- 74 Li H, Yew Y K. Numerical analysis of soft pH-sensitive hydrogel: Effect of multivalent ionic compositions. *Polymer Engineering and Science*. 2010, 50(3): 429-439.
- 75 乔从德. 聚乙二醇基智能水凝胶的研究进展. *高分子通报*. 2010,(03): 23-30.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- 1 杨庆生, 孟令图. 聚合物胶体的化学-力学相互作用, 北京工业大学学报, 2010 (已录用).
- 2 孟令图, 杨庆生. 聚合物胶体的化力耦合行为研究, 中国力学学会学术大会论文摘要集. 2009: 306.
- 3 Yang, Q.S., B.S. Liu and L.T. Meng, A phenomenological theory and numerical procedure for chemo-mechanical coupling behavior of hydrogel. Computers, Materials and Continua, 2009. 12(1): p. 39-55.

致谢

本文是从选题、研究过程及最后成文均在杨庆生教授的悉心指导与支持下完成的。杨庆生教授多年来一直从事多场耦合方向的研究，在此领域具有很深的造诣。在选题和研究过程中，杨老师总是耐心细致地为我讲解多场耦合理论，并帮我收集了大量的材料数据以及专业资料，为本文的最终完成奠定了良好的基础。每当在研究中遇到困难，杨老师总是悉心指导为我的研究指明了方向。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神情深深地感染了我，为我在研究生期间的学习和研究树立了榜样，也将在今后的学习生活中继续激励我前进。杨老师不仅在科学研究方面给予我指导，而且还教导我做人做事的道理，这些道理将使我受益终生。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、秦飞教授、刘赵森教授、龙连春教授、王亲猛副教授、叶红玲副教授、宇惠平副教授和杜家政副教授和雷钧老师的关心和帮助，在此向他们表示感谢。

在此我非常感谢给予我很大帮助的师兄马连华博士和宣东海博士，同时非常感谢与我一起探讨研究课题的杨建江、周李成、刘佳以及师姐杨辉、师兄刘健、张明利、倪君杰、师弟张强、李卫卫、黄祎峰、刘志远、师妹刘夏。感谢室友周李成、左泽富与我度过了三年美好的研究生生活；感谢实验室的所有帮助、支持我的同学和朋友，在此向他们表示感谢。

本课题得到国家自然科学基金资助项目“形状记忆聚合物及其复合材料的热-湿-力学耦合行为和器件设计原理”（项目编号：10872011）和北京市自然科学基金资助项目“基于多变量控制的智能材料与器件设计的基础理论研究”（项目编号：3092006）的资助，在此表示感谢。

