

國立臺灣大學物理學研究所

碩士論文

Department of Physics,

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

初探軟顆粒懸浮液流變學：自製流變儀

Rheometry on Concentrated Suspension of Soft Particles

周明叡

Ming-Ruey, Chou

指導教授：蔡日強博士、黃仲仁博士與 陳義裕博士

Advisors : Jih-Chiang Tsai, PhD; Jung-Ren Huang, PhD;

Yih-Yuh Chen, PhD

中華民國 105 年 8 月

August 2016

中文摘要

為了研究巨觀軟顆粒懸浮液的流變學性質，將荷重元搭配一個可用程式控制的步進馬達驅動近似雙錐邊界造形的壓克力齒盤，成為一個自製的流變儀，我檢視了儀器在力訊號量測以及馬達在施以材料應變上的性質與限制。實驗以凝膠球和與其密度匹配的溶液形成不受熱擾動影響，且軟顆粒緊密堆積的懸浮液系統，並且進行實驗量測凝膠球本身的彈性以及體積大小。

初步研究成果包括：在數個不同的體積百分率下，先施以材料一個不為零的剪切速率，接著突然停止外加的剪切速率，觀察材料如何從處於流動的非平衡態，鬆弛到靜止的過程。即使等待數天，軟顆粒材料的應力仍然無法完全歸零，會有殘餘應力留下；同時，觀察在此鬆弛過程中應力隨時間的變化，對照系統在定轉速下的穩態應力，試圖釐清在軟顆粒的懸浮液系統中的時間尺度。

關鍵字： 流變學、流變儀、懸浮液、軟顆粒、鬆弛

Abstract

To study the rheology of non-Brownian soft particle suspension system, we construct a rheometer with load cells and a stepping motor. The system drives the material with its double-cone geometry made by acrylic plates. We examined the features of force measurement and the constraints of driving system. Gigantic hydrogel particles with density-matched solution forms the suspension system, where the mechanical properties of hydrogel particles are measured.

After the cessation of flows, material relaxes from non-equilibrium steady state to a quasi-static state. The rheology response of material over few volume fractions is investigated. I observed that the residual stresses are non-zero even after long time waiting. Also, comparing the relaxation process with the non-equilibrium steady state measurements, we try to understand the time scales involved in soft particles suspension.

Keywords : Rheology, Rheometer, Suspension, Soft Particle, Relaxation

謝辭

對於我顯得有些漫長的碩士之旅，我實在是十分幸運，因為過程中許多人不吝幫助我突破各種難關，我由衷地感謝讓這一切得以順利渡過的人。感謝我的指導老師蔡日強博士，指導我的學習，包容並且耐心地點出我的不足之處，也不吝於提供改進的建議。也感謝指導老師黃仲仁博士，在實驗計畫上提供許多實質的協助以及建議，讓實驗能夠順利進行。感謝指導教授陳義裕博士，不但給予我鼓勵，也特地遠洋進行我的口試。

感謝實驗室的夥伴們，很幸運能有這些朋友讓我的生活總是豐滿。特別感謝實驗室助理祥霆與長年來的夥伴柏嘉，有了兩位我才能順利走過這一程。也感謝柯南(你應該比較喜歡我這麼稱呼吧)、巧妤、言光、志恆與冠皓，我們一起度過了從實驗室實習至研究生階段長短不等的幾年，不管是物理上的討論，人生經驗的分享，以及一同出遊與聚餐，都是難以忘懷的回憶。

感謝我的大學同窗牧奇、強生、宏璋與明彥，也感謝 35 家的家眷們，當然也不忘致謝建中 3 年 28 班的好夥伴，尤其是致群、書恆、亮博、碩鴻、洪光(只叫你光還是有點怪。)、家慶、彥增與俊宇，希望你們未來的日子都十分順利。最後，感謝我的家人無條件的支持。

研究生 周明叡 於

中央研究院物理研究所 及 台灣大學物理學研究所

中華民國一零五年八月

目錄

中文摘要.....	i
ABSTRACT.....	ii
謝辭.....	iii
目錄.....	iv
正文圖片目錄.....	vii
符號說明.....	viii
CHAPTER 1 緒論.....	1
1-1 介紹.....	1
1-2 文獻回顧.....	3
1-3 結構安排說明.....	4
CHAPTER 2 實驗儀器.....	5
2-1 自製的流變儀實驗系統.....	5
2-1-1 荷重元的架設.....	5
2-1-2 正向力與總力矩的定義.....	6
2-1-3 雙錐邊界.....	7
2-1-4 剪切速率、剪應變與應力的定義.....	9
2-2 測試系統力訊號量測的性質.....	10
2-2-1 應力訊號的雜訊大小.....	10
2-2-2 力訊號長時間量測的穩定性.....	11
2-2-3 總力矩訊號零點的偏移.....	12
2-3 馬達的運轉與馬達位置量測.....	13
2-3-1 往復轉動模式(Seesaw Mode).....	14
2-3-2 馬達以定角速度單方向旋轉(DC Mode).....	15
2-3-3 大振幅的簡諧轉動(LAOS).....	16
2-4 小結.....	17
CHAPTER 3 材料.....	19
3-1 密度匹配.....	20
3-1-1 溶液製備概要.....	20
3-1-2 溶液製備流程.....	20
3-1-3 溶液製備結果.....	21
3-2 材料的應力性質量測.....	21

3-2-1	單顆球的壓縮量測.....	21
3-2-2	單顆球直徑與楊氏模量的擬合.....	22
3-2-3	擬合的楊氏模量與直徑隨時間的變化.....	24
3-2-4	懸浮液的壓縮量測.....	25
3-3	凝膠球的體積量測與其隨時間的變化.....	27
3-3-1	體積的粗估.....	27
3-3-2	以光槓桿量測凝膠球體積隨時間的變化.....	28
3-4	小結.....	31
CHAPTER 4	軟顆粒懸浮液的動態性質.....	32
4-1	材料的應力反應.....	32
4-1-1	液體對應力曲線的影響.....	34
4-1-2	長時間鬆弛的量測.....	37
4-2	擬穩態應力與殘餘應力.....	38
4-2-1	符號定義說明.....	38
4-2-2	擬穩態應力與殘餘應力定義.....	39
4-2-3	振幅、轉動速率與體積百分率的影響.....	40
4-3	鬆馳過程.....	43
4-3-1	鬆馳過程中應力分量與相平均.....	44
4-3-2	以函數擬合鬆弛過程的應力曲線.....	45
4-3-3	單自然指數函數擬合結果.....	47
4-3-4	雙自然指數函數擬合結果.....	49
4-4	定轉速的穩態量測.....	52
4-4-1	定轉速的穩態量測結果.....	52
4-4-2	因實驗過程造成的穩態應力值誤差.....	53
4-4-3	穩態應力值與擬穩態應力的比較.....	55
4-5	小結.....	56
CHAPTER 5	結論與討論.....	58
	參考資料.....	60
	附錄.....	62
A.	線上電子資料.....	62
A-0	2016年8月新版訊號擷取、驅動控制以及資料分析程式.....	62
A-1	DAQ訊號擷取與馬達驅動控制.....	62
A-1-1	電壓訊號擷取說明.....	63
A-1-2	馬達控制概要.....	63
A-1-3	Labview程式的使用說明.....	64
A-2	實驗資料處理流程.....	64

A-2-1 電壓資料轉換成力訊號的處理流程	64
A-2-2 相平均(Phase-Averaging)處理流程	65
A-3 密度匹配與 PVP 溶液配置操作手冊	65
B. 上下邊界的固定與系統體積.....	65
C. 其他實驗成果：從內部成像觀察鬆弛過程.....	67
D. 其他實驗成果：大振幅簡諧轉動實驗(LAOS)	70
D-1 A 類實驗實驗結果.....	70
D-2 B 類實驗實驗結果.....	73

正文圖片目錄

Figure 2-1	實驗系統示意圖與荷重元的架設.....	6
Figure 2-2	壓克力齒盤與雙錐邊界.....	8
Figure 2-3	雙錐邊界示意圖.....	9
Figure 2-4	力訊號雜訊大小以及與取樣頻率的關係.....	10
Figure 2-5	無負載下長時間量測力訊號.....	11
Figure 2-6	外加 F_z 產生的 Torque 偏移.....	12
Figure 2-7	Seesaw 轉動模式示意圖.....	15
Figure 2-8	不同實驗參數下平均位置隨著時間增加的情形.....	17
Figure 3-1	實驗材料凝膠球的照片.....	19
Figure 3-2	凝膠球楊氏模量壓縮實驗示意圖.....	22
Figure 3-3	單顆凝膠球的形變與力的關係.....	24
Figure 3-4	擬合參數球的直徑與楊氏模量隨時間的變化.....	25
Figure 3-5	以流變儀進行巨觀的懸浮液壓縮實驗.....	26
Figure 3-6	50 顆凝膠球重量的統計直方圖.....	27
Figure 3-7	量測凝膠球體積的光槓桿實驗裝置.....	29
Figure 3-8	球直徑變化量隨著時間的關係圖.....	30
Figure 4-1	往復運動模式(Seesaw Mode)實驗中材料應力反應範例 ..	32
Figure 4-2	單一週期的材料應力曲線的範例.....	33
Figure 4-3	間隙液體對應力曲線的影響.....	35
Figure 4-4	逐週期填入間隙液體實驗.....	36
Figure 4-5	長時間鬆弛的量測.....	38
Figure 4-6	擬穩態應力與殘餘應力示意圖.....	40
Figure 4-7	擬穩態應力和殘餘應力與轉動振幅的關係.....	41
Figure 4-8	應力分量與轉動速率的關係.....	42
Figure 4-9	應力分量與體積百分率的關係.....	43
Figure 4-10	鬆馳過程中應力分量.....	45
Figure 4-11	單自然指數函數擬合鬆弛應力曲線.....	47
Figure 4-12	單自然指數函數擬合鬆弛應力曲線 - 前 5 秒.....	48
Figure 4-13	雙自然指數函數擬合鬆弛應力曲線.....	50
Figure 4-14	調始參數看雙自然指數函數擬合方差.....	51
Figure 4-15	定速轉動的實驗結果.....	53
Figure 4-16	重新固定上邊界對於穩態應力值的影響.....	54
Figure 4-17	實驗進行順序對定轉速實驗結果.....	55
Figure 4-18	穩態應力值與擬穩態應力的比較.....	56

符號說明

符號	說明
$F_1、F_2、F_3、F_4、F_5、F_6$	六個荷重元量測到的力訊號值(單位:N)
$r_1、r_2、r_3、r_4、r_5、r_6$	六個荷重元到系統中心的距離(單位:m)
$F_Z(t)$	總正向力 (單位:N)
$Torque(t)$	總力矩 (單位:N-m)
$\Omega(t)$	馬達的角速度(單位:Rad/s)
$\Omega^{(on)}$	Seesaw 轉動模式的角速率 (單位:Rad/s)
Ω_0	LAOS 簡諧振盪的角速度振幅(單位:Rad/s)
$\dot{\gamma}(t)$	馬達的剪切速率(單位:1/s)，見 2-1-4
$\dot{\gamma}^{(on)}$	Seesaw 轉動模式的剪切速率 (單位:1/s)
$\theta(t)$	馬達的角位移(單位:Rad)
θ_0	LAOS 簡諧振盪的角位移振幅(單位:Rad)
$\gamma(t)$	馬達的剪應變(無因次量)
γ^{max}	Seesaw 轉動模式剪應變振幅(無因次量)
γ_0	LAOS 簡諧振盪的剪應變振幅(無因次量)
β	雙錐邊界的角度，約 13° ，
$\sigma_{zz}(t)$	總正向力換算得的應力分量(單位:Pa)
$\sigma_{xz}(t)$	總力矩換算得的應力分量(單位:Pa)
$\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$ 與 $\widetilde{\sigma}_{xz}(t)$	$\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 相平均後的值(單位:Pa)
$\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$	Seesaw 轉動下的擬穩態應力與殘餘應力(單位:Pa)
$\sigma_{zz}^{(0)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(0)}$	穩態量測下應力 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 的平均值(單位:Pa)
Δ_{on}	Seesaw 轉動模式馬達轉動的時間長度(單位:s)
Δ_{off}	Seesaw 轉動模式馬達停止的時間長度(單位:s)
t_0, t_1, t_2, t_3	Seesaw 轉動模式中一周期內時間分隔
f	LAOS 簡諧振盪之頻率(單位: Hz)
Z	凝膠球壓縮實驗中壓縮頭的高度(單位:mm)
$F_Z^{S.B}$	單一顆凝膠球壓縮實驗中的正向力 (單位: N)
D_{ball}	單一顆凝膠球的直徑(單位: mm)
δD_{ball}	光槓桿實驗中凝膠球的直徑變化量(單位:mm)
E	凝膠球的楊氏模量(單位:kPa)
σ	凝膠球的柏松比(Poisson Ratio，無因次量)
N	放入系統內的總球數(單位: 顆)
ϕ	懸浮液系統的體積百分率(無因次量)
$y(t)、\lambda、\alpha、L$	光槓桿實驗參數，見圖 3-7

Chapter 1 緒論

1-1 介紹

流變學(Rheology)如同其名，是研究材料流動或形變時，其物理性質，尤其是其機械應力(Stress)反應的學問。建立形變(Deformation)與應力關係的本構方程(Constitutive Equation)，一直是流變學裡重要的研究，可參考《An introduction to rheology》一書(Barnes, Hutton, & Walters, 1989)。流變學的歷史最遠可回溯到十七世紀，虎克提出理想彈性體的應變正比於受力，以及牛頓提出剪切速率(Shear Rate)正比於所受應力大小的流體，即黏性(或黏度，Viscosity)大小固定的流體。而真實的材料同時存在著黏性與彈性(Elasticity)兩種性質，且組成材料的顆粒在空間中排列堆積的情形亦會影響材料的黏彈性質(Viscoelasticity)。因此流變學的實驗，如同 Chen, Daniel T. N. 等人回顧軟物質實驗方法時所指出的，除了量測巨觀的流變應力反應之外，也需要觀察在微觀上顆粒在空間的分佈的變化，更能了解巨觀特性的成因。(Chen, Wen, Janmey, Crocker, & Yodh, 2010)。

用來量測材料流動與形變時應力反應行為的儀器稱為流變儀(Rheometer)，流變儀主要有兩類設計：一類以旋轉的邊界施以材料形變或剪應力(Shear Stress)，另一類以壓力差驅使材料流動，可見 Doi 等人所撰的《Rheology: principles, measurements, and applications》一書。除此之外，Doi 等人也指出驅動材料流動的動力系統、材料流動的通道形狀及量測力訊號的方式等等，細部上可以有許多不同的設計，但都不外乎是將量測到的力矩與正向力訊號，在適當的假設之下轉換成無關於儀器幾何造型，只關乎材料本身性質的應力訊號。其中，有許多難以控制的效應會影響量測材料真正應力反應的結果，包括儀器架設不準造成的偏心效應、儀器的邊界效應，量測力訊號的荷重元(Load Cell)

本身有限的硬度等(Doi et al., 1994)。本研究以鋁擠架固定幾個荷重元搭配一個可用程式控制的步進馬達自製了一個流變儀。此流變儀以固定的近似雙錐造型的邊界，透過旋轉的邊界施以材料剪應變(Shear Strain)。

另一方面，懸浮液(Suspension)的流變學，從 Einstein 到 Batchelor 以降已經對材料在體積百分率(Volume Fraction, ϕ)較低時($\phi \ll 1$)，懸浮液的黏度有仔細的研究(Batchelor, 1977)。隨著系統體積百分率的增高，懸浮液中顆粒之間平均距離逐漸接近顆粒的直徑，顆粒與顆粒的作用力開始主宰了系統，Stickel, Jonathan J.與 Powell, Robert L. 針對高體積百分率的懸浮液所寫的回顧文獻(Stickel & Powell, 2005)中，可以觀察到材料隨著體積百分率的增高，其黏度大幅增加。黏度增加代表材料受外部剪應力而流動的速度變緩，受外部的剪力而不流動是固體與液體的分野，也是材料從流態轉變到壅塞態(Jammed State)的其中一個特徵，這部分可參考 Coussot 所撰的《Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment》(Coussot, 2005)。

近來許多研究試圖以一個稱作壅塞轉變(Jamming Transition)的框架，描述此轉變過程，並將傳統上因為溫度改變，造成材料流動性質改變的玻璃轉變(Glass transition)統一在此框架下(Andrea J Liu & Nagel, 1998; Andrea J. Liu & Nagel, 2010)。在此框架中，系統有三個關鍵的因子決定其是否從流態轉變成可以承受剪力的壅塞態(Jammed State)：溫度的下降、外加剪力的減少以及體積百分率的上升。

O'Hern, Corey S 的研究團隊指出，此類研究一個可能的出發點，是研究在顆粒尺度足夠大，不受熱擾動的影響，即等效溫度是零的懸浮液中，觀察系統對於隨著體積百分率的改變的影響(O'Hern, Silbert, Liu, & Nagel, 2003)。另外，Peter Olsson 則觀察了在此類系統中，系統隨著外部應力的停止，從流動到靜止的過程中所涉及的時間尺度，試圖從中了解此種壅塞轉變背後的機制(Olsson, 2015)。

本研究中將千餘顆直徑約為 1cm 的凝膠球(Hydrogel)，放入自製的流變儀中，並填入密度與凝膠球相同的溶液，構成不受熱擾動影響的軟顆粒懸浮液系統。在數個不同的體積百分率下，我們對系統先施以材料一個不為零的剪切速率，接著突然停止外加的剪切速率，觀察材料如何從處於流動的非平衡態，鬆弛到靜止的固態的過程。我們發現，軟顆粒材料沒辦法完全鬆弛掉外加的應力，在過程的最後材料內部會有殘餘應力(Residual Stress)留下；同時，觀察應力隨時間鬆弛的變化，我們試圖釐清在軟顆粒的懸浮液系統中，幾個有關材料性質的時間尺度。

1-2 文獻回顧

最簡的顆粒流(Granular Flow)，是沒有間隙液體，純粹由乾的硬顆粒組成的系統。在稠密(Dense)的顆粒流中，有兩個關鍵的時間尺度：外部施加的剪切速率的倒數以及慣性造成顆粒結構重新調整所需要的時間。有研究指出，以這兩個時間的比值為決定系統的唯一變數而提出的本構方程，被證明可以適用在許多不同的實驗中(Forterre & Pouliquen, 2008; MiDi, 2004)。另一方面，Boyer, F.等人的研究中顯示，在一個懸浮液系統中當懸浮液的液體黏度很高，系統被黏滯力主宰，系統慣性時間被黏滯性取代的時候，也可以提出類似的本構方程(Boyer, Guazzelli, & Pouliquen, 2011)。

Hartley 與 Behringer 指出最簡的硬顆粒流可以透過調整排列來緩慢的鬆弛掉內部的殘餘應力(Hartley & Behringer, 2003)，Jasna Brujić 的團隊則發現鬆弛的過程可以分作兩個不同的區段：先以一個快的時間尺度減少，接著以非常緩慢的趨勢鬆弛(Brujić et al., 2005)。

實驗中使用的凝膠球，顆粒之間的面光滑，摩擦力低且顆粒之間的接觸力具有彈性，液體的黏滯力與顆粒慣性力的量級相仿。Mitarai, Namiko 等人指出顆粒之間因為濕表面產生的液體的內聚力就有可能改變顆粒材料的動態系統(Mitarai & Nori, 2006)，K. van der Vaart 等人也發現許多在大振幅簡諧振盪

(Large Amplitude Oscillatory Shear, LAOS)中，硬顆粒懸浮液的流變行為之間有許多不同之處(van der Vaart et al., 2013)，同時 Takeshi Kawasaki 的團隊指出軟硬顆粒懸浮液在壅塞轉變附近可以有很不一樣的行為 (Kawasaki, Coslovich, Ikeda, & Berthier, 2015)。

儘管如此，Lavanya Mohan 的團隊仍然在膠體軟顆粒組成的懸浮液研究中，觀察到材料的應力鬆弛有相似的行為。他們施給材料一個固定的外加應力，並觀察到外加應力移除後材料的應力反應，同樣先一個快的減少，接著以一個十分慢的時間尺度鬆弛到有限但不為零的殘餘應力。他們同時試圖建立此過程與顆粒微觀運動的關係(Mohan, Bonnecaze, & Cloitre, 2013; Mohan, Cloitre, & Bonnecaze, 2015)。同時，Peter Olsson 認為應力鬆弛的過程中的時間尺度隨著體積百分率增加而發散，可以對應到壅塞轉變中黏度的發散(Olsson, 2015)。

1-3 結構安排說明

在第二章中，詳述透過荷重元與步進馬達自製的流變儀所架設的流變儀系統(2-1)，以及該系統在各個實驗參數以及量測應力上的能力與限制(2-2 與 2-3)。

第三章中，介紹懸浮液製備的過程，包含所使用的凝膠球以及配置密度匹配的溶液(3-1 與 3-2)。除此之外，我也試圖以實驗來測量使用材料的特性，包含使用商用的流變儀量測凝膠球受壓縮的應力反應(3-2)，以及量測凝膠球的體積(3-3)。

在第四章，解釋此系統在材料應力反應的取得與分析上的初步實驗成果。第五章除了整個系統架設進行回顧，也對第四章中得到的初步研究成果做結並討論，提出一些尚待釐清的問題，也藉此提供一些未來研究方向的想法。

Chapter 2 實驗儀器

2-1 自製的流變儀實驗系統

實驗架設的流變儀的示意圖如 Figure 2-1(a)(b)所示：一個玻璃圓缸被六個荷重元固定住。在玻璃圓缸中，兩組錐狀的壓克力齒盤形成近似上下雙錐造型的邊界；下錐固定在圓缸底部，而上錐連結至一台步進馬達，驅使上錐轉動。力訊號的量測，由六個荷重元達成，此六個荷重元固定住一個井字型的鋁擠架，作為實驗量測的基座。實驗所用的玻璃圓缸，透過一個壓克力製的外框，固定在此鋁擠上，材料施以圓缸的力透過鋁擠架傳給荷重元。

2-1-1 荷重元的架設

在平行重力的方向由三 CELTRON 的 STC 25kg 級的 S 型荷重元做為底座支撐整個實驗裝置，此三個荷重元的邊號分別為#1、#2 與#3，其量測到的力訊號分別定義為 F_1 、 F_2 與 F_3 。將此三個荷重元上放上鋼珠，讓井字型的鋁擠架在垂直重力的方向上不因此三個荷重元而固定，使得平行重力方向的量測得以獨立於垂直重力的方向之外(Figure 2-1 a、c)。

在垂直重立的方向上，則由三個 Tedeo Huntleigh 1kg 級的棒型荷重元固定，此三個荷重元的邊號分別為#4、#5 與#6，量測到的力訊號分別定義為 F_4 、 F_5 與 F_6 ，以及各自到系統中心的距離為 r_4 其、 r_5 與 r_6 ；其固定方式是由兩個鋼珠夾住棒型荷重元，使得三棒型荷重元各自量測一個獨立的、單一方向的力(Figure 2-1 b、d、e)。

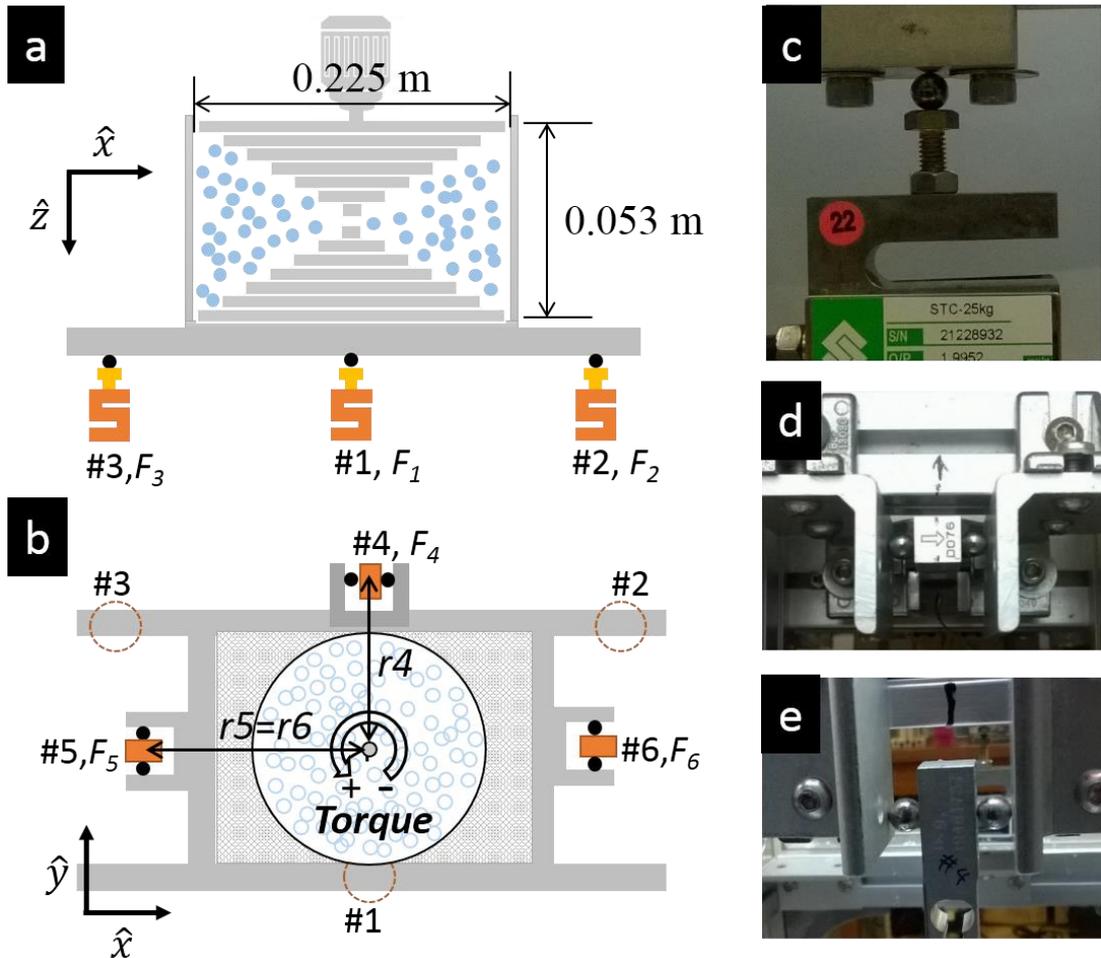


Figure 2-1 實驗系統示意圖與荷重元的架設

(a)(b) 實驗系統的示意圖，示意圖並非按照實驗裝置實際尺寸等比例繪製。系統的真實尺寸標於圖中 (a) 系統的側視圖，三個 S 型的荷重元在下方支撐系統，用鋼珠讓系統底座可在荷重元上自由滑動。圓缸中以兩組階梯狀的齒盤製作近似雙錐造型的邊界。(b) 系統的俯視圖，垂直重力方向以三個棒型的荷重元以鋼珠連結系統，使三個荷重元分別各自固定一個系統的自由度。其中荷重元到系統中心的距離為 $r_4=0.138\text{m}$ 、 $r_5=r_6=0.211\text{m}$ 。(c) S 型荷重元的照片。(d)(e) 棒型荷重元俯視與側視的照片。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/Chap2_Fig2-1/Ray2016_MasterThesis_Fig2-1.pptx)

2-1-2 正向力與總力矩的定義

系統的每個荷重元各自連結 FUTEK CSG110 的訊號放大器，最後由國家儀器(National Instrument)型號為 NI USB-6229 的 DAQ 裝置讀取。六個荷重元產

生的電壓訊號會被換算成對應的力訊號，量測正向力的三個 S 型荷重元每改變 1 volt 對應 2.5 Kgw 的力變化，側向的棒型荷重元則是每 1 volt 對應 0.1 Kgw。更多透過 DAQ 讀取電壓訊號並轉換成力訊號的細節可參考附錄 A，在此感謝指導教授黃仲仁老師提供初步版本擷取電壓訊號的 Labview 程式，讓我可以據此修改，最後為實驗所使用。

在凝膠球與液體已經填入圓缸，上轉蓋升起沒有與材料接觸的狀態下，量測力訊號 30s 的平均值作為實驗力訊號的原點，即在上轉蓋沒有與材料接觸的下定義此時的 $F_1 - F_6$ 為零。接著將上轉蓋固定在上下錐頂端之間的距離為 1mm，並開始用馬達轉動上轉蓋作實驗。

在本研究中，關鍵的流變學量測量有兩個：

- a) 材料在平行重力的方向施以系統的總正向力，定義為 F_Z ，以重力方向為正方向。意即：

$$F_Z(t) = F_1(t) + F_2(t) + F_3(t) \quad (\text{Eq1})$$

- b) 材料在水平方向上施以系統的總力矩，定義為 *Torque*，以俯瞰系統時逆時鐘方向為正。*Torque* 則是由邊號#4、#5 與#6 的荷重元乘上各自到系統中心的距離而得(見 Figure 2-1 b，其中 $r_4=0.138\text{m}$ 、

$r_5=r_6=0.211\text{m}$)。即：

$$\text{Torque}(t) = r_4F_4(t) + r_5F_5(t) + r_6F_6(t) \quad (\text{Eq2})$$

值得一提的是，由於實驗以上轉蓋尚未與材料接觸時作為力訊號的原點，因此即使上轉蓋靜止的情況下，也會量測到一個上轉蓋接觸材料並固定時造成的力，其中包含上轉蓋沉浸在液體之中產生的浮力以及上轉蓋給材料施加的壓力。

2-1-3 雙錐邊界

為了讓系統可以有效帶動顆粒材料，讓圓缸的邊界接近無滑動邊界條件

(No-Slip Boundary Condition)，同時也讓系統內的剪力流場(Shear Flow Field)盡量維持均勻，實驗用一組十一片的自製壓克力齒盤形成上下雙錐的邊界。壓克力齒盤的設計是如 Figure 2-2(d)(e)，為了有效帶動凝膠球，其兩齒之間的間距約為一個球的寬度($\cong 1\text{cm}$)。

系統的上邊界如 Figure 2-2(a)，將其中五片壓克力齒盤鎖在一個圓壓克力盤上，並固定在馬達的轉軸。而下邊界如 Figure 2-2(c)，同樣將另外六個對應的齒盤鎖在一個壓克力圓底盤上，在壓克力圓底盤側邊鎖上四個螺絲，並用此四個螺絲往外頂出，使壓克力圓底盤連同齒盤可以固定在圓缸底部。所有實驗都在一個固定的體積下進行，此體積為上下錐頂端的距離為 1mm 時整個系統的體積。我以量桶量取定量自來水，注入圓缸中的方式量測此體積為 $1565\text{ml} \pm 20\text{ml}$ 。由於固定上下錐時使用的鋁件加工的精度達 0.1mm ，此種固定體積的方式造成的誤差至多是 0.1mm 乘以系統的圓面積，約是 4ml ，不到系統總體積量測值的 0.3% (見附錄-B)。

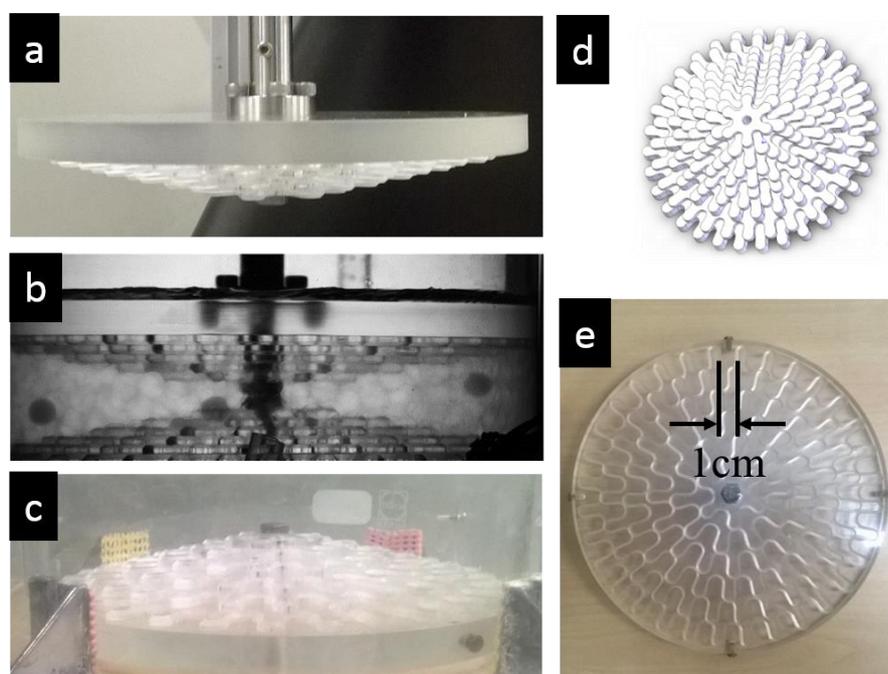


Figure 2-2 壓克力齒盤與雙錐邊界

(a) 上邊界由六片壓克力齒盤固定在圓底盤而成。(b) 上下邊界放入圓缸中的側視照片，上下雙錐頂端距離為 1mm 。(c) 下邊界同樣由五片壓克力齒盤鎖在圓盤上，並固定於轉軸上 (d)(e) 齒盤的示意圖與照片，齒盤的齒距

設計為跟球大小接近的 1cm，其工件檔案與 pdf 可見於 附錄電子資源。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/Chap2_Fig2-2/Ray2016_MasterThesis_Fig_2-2.pptx)

2-1-4 剪切速率、剪應變與應力的定義

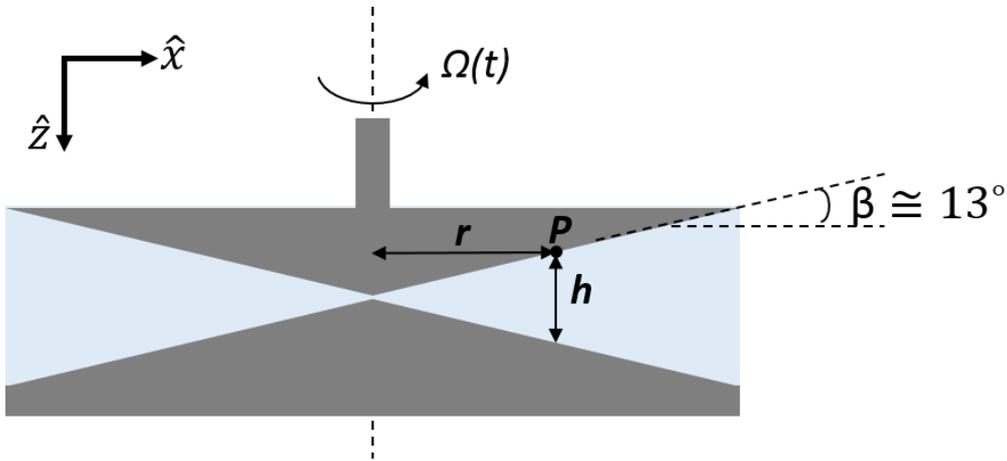


Figure 2-3 雙錐邊界示意圖

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/Chap2_Fig2-3/Ray2016_MasterThesis_Fig2-3_graph.pptx)

考慮一個雙錐的邊界如 Figure 2-3，當轉軸以角速度 $\Omega(t)$ 轉動，上錐一個距離轉軸中心 r 的點 P 的轉速為 $r\Omega$ ，且點 P 的液體深度為 $h = 2r \tan \beta$ ， β 是雙錐面與水平線的夾角。假設系統在各處的剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$ 不隨高度變化，我們可以得到各處的 $\dot{\gamma}$ 均相同：

$$\dot{\gamma}(t) = r\Omega / 2r \tan \beta = \Omega(t) / 2 \tan \beta \quad (\text{Eq3})$$

同理，系統轉動的角位移 $\theta(t)$ 可以被轉換成對應的剪應變 $\gamma(t)$ ：

$$\gamma(t) = r\theta / 2r \tan \beta = \theta(t) / 2 \tan \beta \quad (\text{Eq4})$$

本研究將以 Eq3 與 Eq4 來計算系統的剪切速率與剪應變，並以此將實驗施加給材料的角位移 $\theta(t)$ 與角速度 $\Omega(t)$ 轉換成對應的剪應變 $\gamma(t)$ 與剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$ ，本實驗中 $\beta \cong 13^\circ$ 。

類似地，透過假設材料在系統中各處的應力大致相同，則我們可以將量測到的兩個力學量 F_z (Eq1) 與 *Torque* (Eq2) 轉換為對應的兩個應力的分量的特徵

值：正向應力分量 σ_{zz} 與剪應力方向分量 σ_{xz} ：

$$F_z(t) = 2\pi \int_{r=0}^{r=R} \sigma_{zz} r \, dr = \pi R^2 \sigma_{zz}(t) \quad (\text{Eq5})$$

$$\text{Torque}(t) = 2\pi \int_{r=0}^{r=R} \sigma_{xz} r^2 \, dr = \frac{2\pi R^3}{3} \sigma_{xz}(t) \quad (\text{Eq6})$$

Eq5 與 Eq6 中使用的轉換參數為 $\pi R^2 = 0.0415\text{m}^2$ 以及 $\frac{2}{3}\pi R^3 = 0.0032\text{m}^3$ 。

2-2 測試系統力訊號量測的性質

2-2-1 應力訊號的雜訊大小

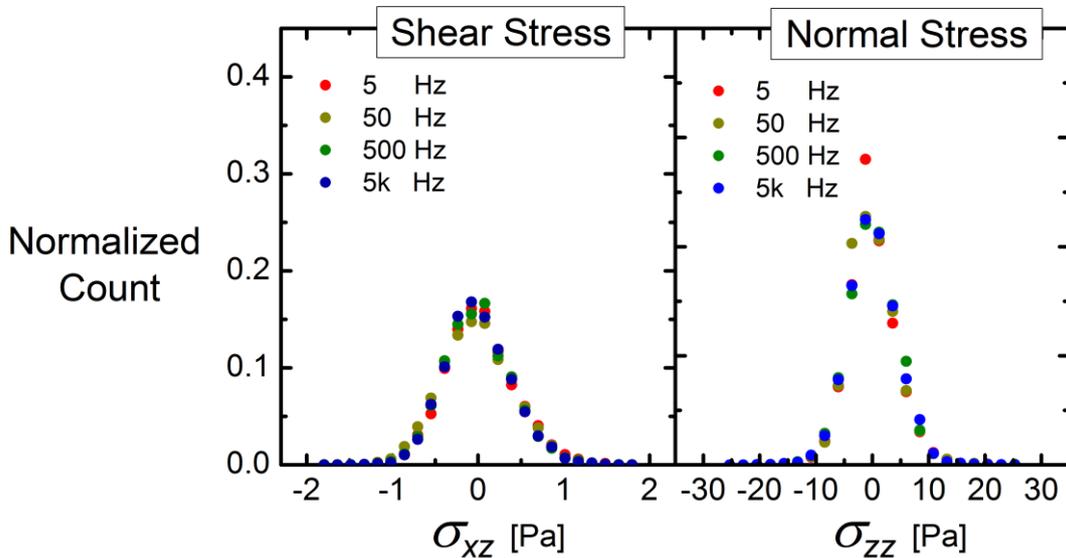


Figure 2-4 力訊號雜訊大小以及與取樣頻率的關係

無負載的情況下，以 5Hz, 50Hz, 500Hz, 5000Hz 四個取樣頻率(Sample Rate)量測力訊號，均取約 5000 個資料點。畫圖所使用的 Bin size，剪應力方向分量 σ_{xz} 是 0.156 Pa，正向應力分量 σ_{zz} 為 2.4 Pa。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jetsai/Ray2016/Chap2/>

Fig2-4_Fluctuation_vs_Sample_Rate_ray20160401b.pdf)

在鋁擠框架處於無負載的情況下，用四個不同的取樣頻率(Sample Rate)讀取 DAQ 量測的實驗力訊號(見 Figure 2-4)，以觀察量測系統在空載之下帶有的雜訊大小。系統在 *Torque* 與 *Fz* 雜訊大小約是 2×10^{-3} N-m 與 2×10^{-1} N，換算成 σ_{xz} 與 σ_{zz} 上分別有約 0.5 Pa 與 5 Pa 的雜訊，並且發現此雜訊大小與使

用的 Labview 程式從 DAQ 中取樣的頻率無關，見 Figure 2-4。經查此雜訊與 DAQ 電路讀取荷重元的類比訊號的頻率決定，可以參考附錄 A 中的 NI DAQ6229 使用者手冊。

2-2-2 力訊號長時間量測的穩定性

同樣在鋁擠框架處於無負載的情況下，超過 48 小時的長時間量測力訊號的變化(Figure 2-5)。在全部的時間內， σ_{xz} 的變化幅度不超過 0.7 Pa， σ_{zz} 則不超過 4 Pa。Chapter 4 中主要的實驗結果都不超過 4 小時，相對於應力的訊號大小而言，因裝置本身長時間量測的穩定性造成的誤差，皆不大過此範圍。

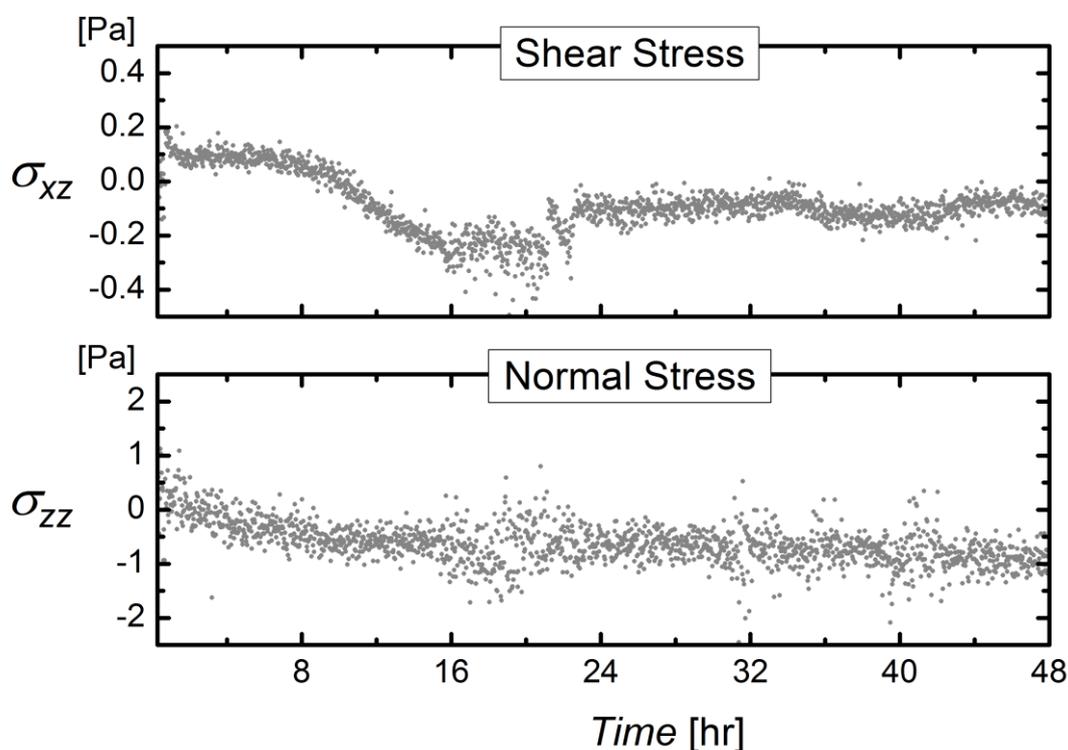


Figure 2-5 無負載下長時間量測力訊號

無負載的情況下，長時間量測力訊號。記錄頻率是 5hz，每一個資料點是對 60sec 平均而得。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/>

Fig2-5_Sensors_longtimemeasurement_woload_ray20160401b.pdf)

2-2-3 總力矩訊號零點的偏移

儘管原因仍然不明，但實驗上可觀察到，當施加一個 F_Z 給系統時，系統會因此產生額外的 *Torque* 的訊號。為了檢測此實驗裝置的 *Torque* 與 F_Z 之間的關聯性，我在圓缸內逐步加入約略等重量的水作為 F_Z 的來源。在此情況下，系統被施加了一個等同於水的總重量的 F_Z ，同時無受到任何外加的 *Torque*。我以此實驗觀察裝置因所受的 F_Z ，而改變的 *Torque* 測量值的大小。隨著施以系統的 F_Z 增加 40N，*Torque* 量測值差不多成線性改變，總幅度是 1.35×10^{-2} N-m，因此變化的幅度每 1N 是 3.3×10^{-4} N-m；換算成應力的兩個分量的 σ_{zz} 與 σ_{xz} 比例是 0.4%（見 Figure 2-6）。

本研究中的材料應力反應(Chapter 4)，雖然隨著實驗參數等有所不同，但量測到的 $\sigma_{xz}(t)$ 與 $\sigma_{zz}(t)$ 之間的比值大約是 10%，因此可以確定實驗量到的 σ_{xz} 來自系統架設造成的訊號偏移佔訊號的比例十分低。

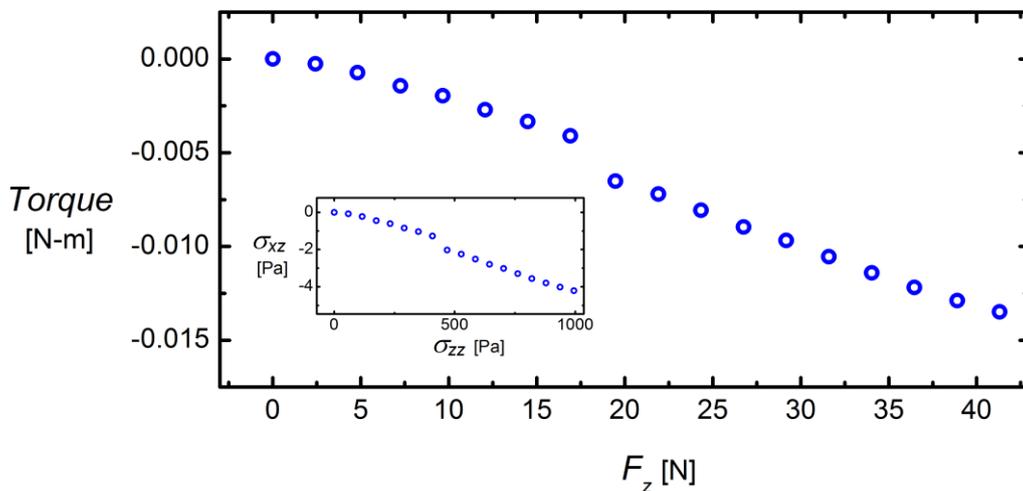


Figure 2-6 外加 F_Z 產生的 *Torque* 偏移

無負載的情況下，透過逐步加定量水進入內缸，施加不同 F_Z 給系統，量測 *Torque* 的變化，每一個資料點是由 100Hz 量測 5sec 平均而得。插圖：將 F_Z 與 *Torque* 換算成對應的應力分量 σ_{xz} 與 σ_{zz} 。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/Fig2-6_Fn_Trq_Dependence_ray201560401b.pdf)

2-3 馬達的運轉與馬達位置量測

馬達控制是以 Labview 程式透過 USB 控制控制器驅使馬達驅動，並即時透過馬達內見的光學尺回傳馬達角位置 $\theta(t)$ 的資料。這部分的技術，特別感謝中央研究院物理研究所胡恩德博士實驗室的幫忙，尤其是 Albert 在提供選用馬達、提供馬達基本的控制程式框架以及協助研究如何以馬達內建閉迴路 (Closed-loop) 來達成簡諧轉動 (Oscillatory Shear) 方面的協助。

實驗中使用到的馬達轉動有三種模式：

1. 往復轉動模式 (Seesaw Mode)，
2. 定角速度單方向旋轉
3. 大振幅的簡諧轉動 (LAOS)

本章中將逐節解釋馬達在量測與轉動的機械限制，以及其對於實驗參數範圍帶來的影響。

轉動上轉蓋的動力源是 Fastech 公司生產的 Ezi-Servo 60L A 伺服步進馬達，而馬達的控制器是 Arcus 公司的 ACE-SXE USB Controller。Ezi-Servo 60L A 轉動的最小單位是 1 齒 (step)，而 1 圈 (turn) 由 10000 齒組成。此馬達有內建光學尺，可以透過控制器回傳馬達即時的角位置。實驗以 Labview 程式，使電腦透過 USB 輸出字串來控制控制器，以驅動馬達，並即時透過馬達內見的光學尺回傳馬達角位置 $\theta(t)$ 的資料。

馬達回傳角位置。其精度 4 step (=0.0004 turn) 是由馬達內建的光學尺決定。由於不管是命令馬達轉動，或是令其回傳角位置，都是透過程式發出字串給控制器來完成，所以驅動馬達與回傳光學尺的角位置，彼此在時間上也是相阻抗的，而整體回傳的頻率受限於電腦執行程式的速度與程式的效率，最大的限制來自於電腦執行一個 Labview 迴圈上無法快於 1ms。

本實驗中使用的程式，對光學尺的取樣頻率約在 100-200 Hz，通常同個實驗中，剛開始時，實驗的記憶體負擔小，取樣率可達 200Hz；隨著時間暫存記

憶體的負擔加大，因此取樣頻率會下降。

此外，使用的程式是在實驗結束之後，才統一將實驗的資料寫入電腦硬碟中，所以過程中實驗資料都存在系統暫存的記憶體，因而限制了儲存的總資料量。理論上可以透過程式即時將資料寫入硬碟，消除暫存記憶體的負擔，我們曾嘗試達成此技術但未成功。更多的技術細節，可參考附錄-A。

2-3-1 往復轉動模式(Seesaw Mode)

往復轉動模式(Seesaw Mode)如 Figure 2-7，包含一系列讓馬達在定速單方向旋轉之後，隨之瞬間停止的轉動操作。我們將此種轉動模式稱做 Seesaw 轉動模式，並且此論文接下來的章節包含附錄，都以 Seesaw 稱呼此轉動方式。見 Figure 2-7，Seesaw 實驗由三個參數定義：馬達轉動的角速率 $\Omega^{(on)}$ 大小，以及轉動的時間長度 Δ_{on} 以及停止轉動的時間長度 Δ_{off} 。

一個實驗包含數個轉動週期，每個週期包含兩次馬達「旋轉——停止」的過程。兩次旋轉時馬達皆以角速率 $\Omega^{(on)}$ 轉動時間長度 Δ_{on} ，但是兩次轉動的方向相反，而兩次轉動之間馬達都停止相同的時間 Δ_{off} 。

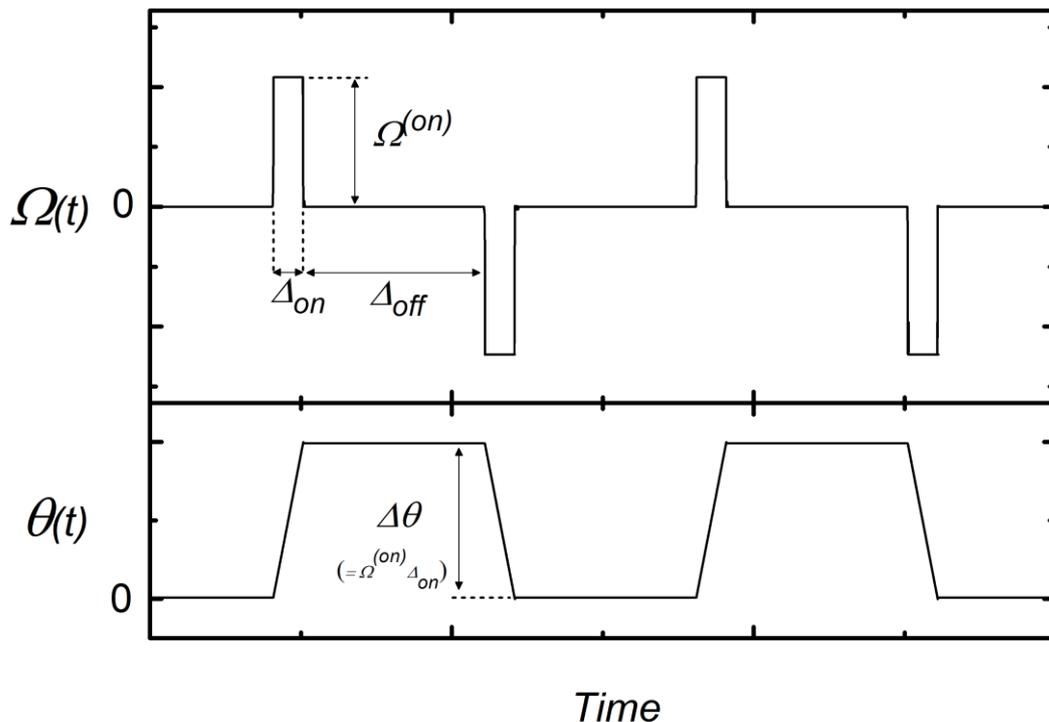


Figure 2-7 Seesaw 轉動模式示意圖

Seesaw 轉動模式，包含一系列的轉動與停止。(上圖)馬達以轉動的角速率 $\Omega^{(on)}$ 轉動 Δ_{on} 時間長度後瞬間停止。接著馬達維持停止 Δ_{off} 時間長度後，再以反方向，但相同的 $\Omega^{(on)}$ 同樣轉動 Δ_{on} 時間長度，如此反覆循環。(下圖)對應角位置 $\theta(t)$ ，其振幅 $\Delta\theta = \Omega^{(on)} * \Delta_{on}$ 為馬達行走最大的角位移大小。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap2/Fig2-7_Def_for_Seasaw_Motor_Motion_ray20160523b.pdf)

Seesaw 模式的目標在速度上希望能達到即走即停，但現實中，馬達的加速度並非無窮快，一個 Seesaw 轉動的實驗，決定馬達運動的參數，除了上述的 $\Omega^{(on)}$ 、 Δ_{on} 與 Δ_{off} 之外，其實還要包含馬達加速到 $\Omega^{(on)}$ 所要花的時間。馬達啟動或停止的加減速度大小，馬達是否有足夠的轉矩來對抗上轉蓋的慣量，會對可進行的參數範圍有所限制。如果 $\Omega^{(ON)}$ 過大，停止的時候馬達會因為上轉蓋的慣性無法瞬間停下，導致馬達接受光學尺反饋之後，無法找到平衡位置而產生顫動的現象。因此往復旋轉的實驗參數上，速度的範圍比單純定速單方向旋轉能用的參數範圍還要小，約在 0.001turn/s – 0.1turn/s 之間。而且馬達啟動或停止，都無法真正是如 Figure 2-7 中完美的方波。而 Seesaw 轉動模式的限制，其角速率 $\Omega^{(on)}$ 下限除了內建的光學尺精度之外，也受限於啟動或停止時產生的擾動，必須遠小於累積的角位移 $\theta^{max} = \Omega^{(on)} * \Delta_{on}$ ，把角速度當成方波的近似才會成立。

2-3-2 馬達以定角速度單方向旋轉(DC Mode)

對於一個定轉速的實驗，其角速度的下限受限於步進馬達一圈的齒數與光學尺回饋的精度。馬達對於角速度控制的精度，受限於內建的光學尺，因此在 0.0004 turn/s (4 step/s) 左右時，馬達速度隨時間的擾動就與轉速本身相當。馬達本身轉速的上限極高，實驗上主要的限制是來自於實驗材料的強度；本實驗中凝膠球系統產生的轉矩不大，但所能承受的壓力有限。在體積百分率較高的

時候，只要接近 2turn/s 時，凝膠球就會因為被壓力擠碎而毀壞。因此，馬達在定速單方向的旋轉上可執行的參數範圍，在密度下約在 0.001 – 2 turn/s。此外，如同前一節所述，單一次實驗的資料儲存量——取樣頻率與實驗時間長度的乘積，受限於暫存記憶體的大小。

2-3-3 大振幅的簡諧轉動(LAOS)

LAOS 是馬達角位移為時間的正弦函數， $\theta(t) = \theta_0 \sin 2\pi ft$ 。在本研究的 LAOS 實驗結果收錄在附錄 D，其實驗資料通常是固定一個轉速的振幅 $\Omega_0 = 2\theta_0\pi f$ ，改變不同的頻率來調整實驗的振幅。

早期與胡恩德博士實驗室的 Albert 合作之中，我們試圖直接透過馬達內建的閉迴路(Closed-Loop)與控制器直接進行角位移的控制達成簡諧轉動。此種控制屬於以馬達的角位移為基礎做閉迴路反饋(Positional Control)，這在技術上面臨了難題：

- a) 單位時間能夠送給馬達指令數量受限於 Labview 迴圈執行的速度，每秒可送的指令為 $O(10^2)$ 。這會造成以程式讓馬達角位移逼近一個正弦函數時，每秒中只能有 10^2 左右個資料點可以與正弦函數吻合。
- b) 此步進以角位移為基礎做閉迴路反饋時，僅能以定速度前進。這會導致馬達必須在達到指定的角位移之後的停止，以及在下一次啟動時，如同 2-3-3 中所述，因為上轉蓋的慣性導致的顫抖，此顫抖將大幅影響量到的力訊號。

後來改用外部的函數波產生器(Function Generator)，給予控制器外部電壓訊號作速度控制(Velocity Control)。此控制方式，可以擺脫上述的限制：

- a) 若以外部的訊號做速度控制，則電腦無須送指令給控制器，可專門用來接受馬達回傳的角位置。
- b) 以速度為基礎做反饋，馬達可以以變速度轉動，馬達無須反覆的啟動與停止。

更多的 LAOS 控制細節可參考附錄-A。

用外部的函數波產生器作速度控制，同樣會由於上轉蓋的慣性，馬達能夠有的最大加速度，限制了實驗的參數範圍，頻率都得在 1Hz 附近或更小，才能確保馬達正常運轉。除此之外，由於簡諧轉動由速度控制而非透過角位置控制達成，馬達在每一個週期結束時回到的平均位置，會隨著每一個週期有單調遞增的現象(見 Figure 2-8)。而每個週期增加的幅度與 θ_0 的比例，大約是 5-10%。

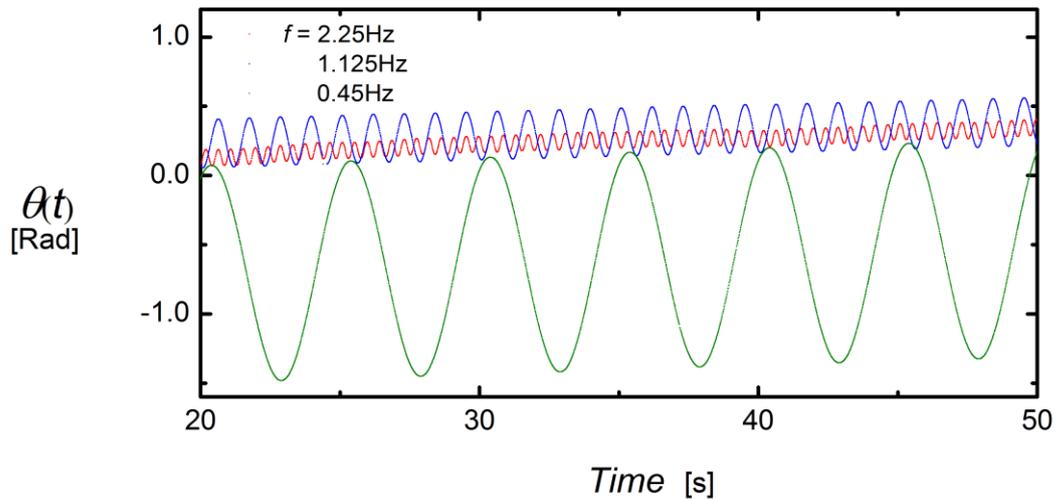


Figure 2-8 不同實驗參數下 $\theta(t)$ 平均位置隨著時間增加的情形

不同實驗參數 $\theta(t)$ 平均位置隨著時間增加的情形。馬達角速度的峰值皆 Ω_0 固定為 1.036 rad/s，改變不同的震動頻率 f 。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jetsai/Ray2016/Chap2/>

Fig2-8_Sinusoidal_Motion_Theta_vs_t_ray20160523b.pdf)

2-4 小結

實驗系統分為三個部份，透過六個荷重元搭配鋁擠架的力訊號量測、填裝材料的圓缸跟其邊界，以及步進馬達的驅動。

在力訊號的量測方面，透過六個荷重元量測到的訊號，被簡化成兩個主要的流變學量測量——材料施加給圓缸的旋轉力矩以及材料正向力。以實驗確認了系統在單獨一個力訊號資料點的讀取上雜訊的大小與取樣的頻率無關，其大小在 σ_{xz} 與 σ_{zz} 上分別有約 0.5 Pa 與 5 Pa。而實驗所得的結果(見 Chapter 4)，

都是分析力訊號在時域上的平均值，而該值取平均所包含的資料點數量數量級範圍約在 $O(10^1)$ - $O(10^2)$ ，這部分可參考附錄-A 中的訊號處理文件。另外，我以長時間的量測空載下訊號，來看力訊號平均值的可靠性，在 48 小時中 σ_{xz} 與 σ_{zz} 訊號上的全距約是 0.7 Pa 與 4 Pa 的誤差。

總結上述兩項觀察，我粗估實驗在量測 σ_{xz} 與 σ_{zz} 的精度分別約為 0.1Pa 與 1Pa (對應的 *Torque* 與 F_z 大小約是 5×10^{-4} N-m 與 5×10^{-2} N)，並且隨著實驗進行的長度與分析的方法略有不同。最後，兩個應力分量量測上的獨立性帶來的限制，大約是 σ_{zz} 增加量與因為 σ_{zz} 增加造成 σ_{xz} 變化量之間的比例約在 0.4%。

實驗裝置用壓克力替圓缸打造一個齒盤狀的邊界，讓其有效的帶動凝膠球材料。而其邊界的固定會帶來系統體積不可控制性，粗估不到系統總體積量測值的 0.3%。

另外在馬達的驅動系統方面，整體而言系統受限於馬達轉動的技術，相當程度的壓縮了實驗而的研究範圍。實驗嘗試了三種不同的轉動方法來進行實驗，每種方法各有其參數上的限制。在單方向定轉速的實驗上，系統的參數範圍僅受限於光學尺的精度、實驗材料的強度以及儲存資料量，因此參數範圍比較大。而 Seesaw 轉動模式，則受限於馬達抵抗系統慣性，瞬間停止的能力，因而在角速度的上限上有了很大的限制。同時對於 LAOS，由於基於角位置的回饋控制技術上面臨了困難，不能達成正弦波的轉動，但以角速度為基礎的回饋控制，則造成每個轉動週期系統平均的角位置隨時間會淨增加，限制了系統在研究簡諧轉動取得的資料的價值。

Chapter 3 材料

實驗使用的軟顆粒材料懸浮液，其組成為 Polyvinylpyrrolidone (本論文中簡稱 PVP) 水溶液與市售的透明無色凝膠球。Figure 3-1a 為凝膠球的照片，乾燥的凝球直徑約為 1mm，沉浸在去離子水中一天之後，會膨脹到直徑約為 11mm。凝膠球的膨脹大小對於環境的離子濃度十分敏感，且普通分子大小的溶質會透過擴散進入凝膠球內部。選用的 PVP 為高分子聚合物，分子足夠大不致擴散入凝膠球內部，且不影響環境的離子濃度，因此可以在不影響凝膠球性質的情況下用來控制環境溶液的密度。

透過調配不同重量濃度的 PVP 溶液以控制 PVP 水溶液的密度，使溶液的密度接近凝膠球的平均密度，此溶液的製備過程詳述於 3-1 與附錄-A。在凝膠球溶液中整體而言呈現透明無色，僅肉眼仔細觀察下約略可見其邊緣。

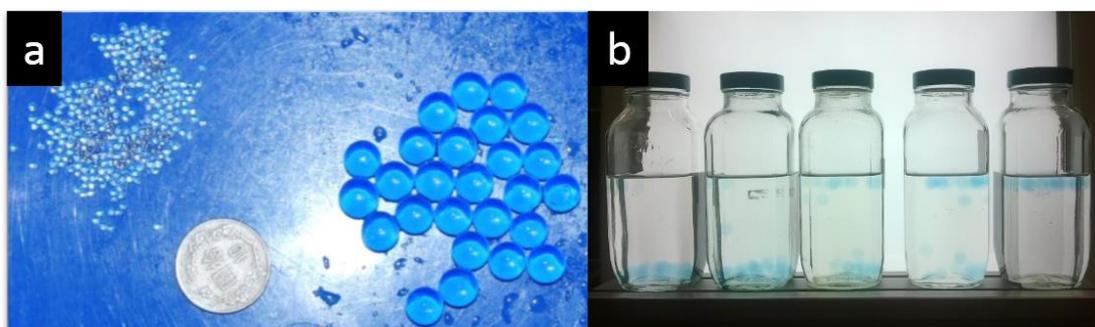


Figure 3-1 實驗材料凝膠球的照片

(a) 乾燥與膨脹後的凝膠球的照片。乾燥的球直徑約為 1mm，膨脹之後接近 11mm。球為透明無色，照片以藍色的背景襯托 (b) 五瓶密度匹配時所使用的測試液照片。測試液的密度由左而右增大。為了使凝膠球清晰可見，特地將凝膠球以染料染色，平常實驗配置溶液時不會將球染色。自左起第三瓶與第四瓶，溶液的密度較接近凝膠球的平均密度，凝膠球約一半浮起。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/Chap3_Fig3-1/Ray2016_MasterThesis_Ch3_Fig3-1.pptx)

此外，凝膠球長時間沉浸在溶液之中，相較於剛膨脹完畢的初始狀態，會逐漸變的脆弱易碎。為了確保不同日期的實驗之間力訊號數據可以直接比較，

除了讓本研究的實驗，皆在凝膠球開始膨脹起的兩周內進行，使凝膠球的體積與楊氏模量等性質隨時間變化對實驗的影響最小；也另外對凝膠球的體積與楊氏模量做了量測，3-2 與 3-3 分別說明對於此量測的結果，包含其隨時間變化的趨勢。

3-1 密度匹配

3-1-1 溶液製備概要

實驗所使用的溶液為 PVP 水溶液，使用的 PVP 是 SIGMA 公司提供的 PVP360，即平均分子量為 360K 的 Polyvinylpyrrolidone。由於 PVP 會吸收在空氣中的水氣，定重量的 PVP 隨著儲藏時間，內含的水分比例會緩慢增加，因此無法所有實驗皆使用同一個固定濃度的 PVP 溶液。

雖然絕對的 PVP 含量難以測量，但要使凝膠球與溶液的密度匹配(Density-matched)，只取決於溶液與球兩者之間的密度差，所以每次實驗之前，皆配製五瓶不同重量百分濃度的測試液，將少量凝膠球放入五瓶測試液中，觀察凝膠球沉浮的情況決定該次實驗要取何種重量百分濃度(Figure 3-1b)；在密度匹配的 PVP 水溶液中放入凝膠球靜置，凝膠球會約有半數浮於液面，半數沉於底部，可以藉此確立 PVP 溶液重量濃度與凝膠球的密度的相對關係，來配製一瓶與凝膠球密度匹配的溶液。

3-1-2 溶液製備流程

本節中將大致說明溶液配製的流程，更具體的操作細節可以參考附錄-A。

- a) 將乾燥的凝膠球沉浸在去離子水中約一天，待其膨脹。
- b) 取重量約為 35g 的 PVP 溶於 2000ml 的去離子水中，做為近似液。並將 (a) 的凝膠球浸在此近似液中，靜置約一天。近似液的配置不需很精確，將凝膠球放在近似液的目的，是因為凝膠球與去離子水因滲透壓達

成的平衡體積，與在 PVP 溶液中可能稍有不同，為了步驟 (c) 的測試更為精準，所以預先將其放在 PVP 溶液中。

- c) 配五瓶 250ml 測試液，每瓶放入 20 顆凝膠球，觀察球的沉浮情形。這五瓶測試液的目的，在於訂出標準溶液的重量濃度，目標在 $\pm 0.05\%$ 之間。最後標準液重量濃度通常落在 1.65%~1.85%之間，因此五瓶的重量濃度以大致等差 0.05%的濃度間隔，取 1.65%至 1.85%。
- d) 取測試液中最接近半沉半浮的一瓶，以其濃度配置一瓶 2000ml 的溶液為最後密度匹配的標準溶液。最後可在標準液裡面放入數百顆球，觀察沉浮情形，如有需要可以微調。

3-1-3 溶液製備結果

如 Figure 3-1(b) 將凝膠球放入經由前述的流程得到的標準液，靜置數分鐘後，會有約一半的凝膠球沉於溶液底部，而另一半浮起，可以確定配置好的溶液的密度十分接近凝膠球的平均密度。而實驗過程中，凝膠球在最後標準液內的沉浮情形並無顯著的改變。

此外，經觀察，測試液中 20 顆球沉浮情形在長達兩週的時間內，沉浮情況的改變最接近半沉半浮的測試液瓶，其重量濃度可能會增減 0.05%。因此最後配出的標準液，與球的平均十分接近，整個實驗過程中估計不差超過 0.1%。

3-2 材料的應力性質量測

3-2-1 單顆球的壓縮量測

實驗的示意圖如 Figure 3-2，實驗儀器是商用流變儀(Anton Paar 型號 MCR302, 中央研究院林耿慧老師實驗室，Figure 3-2b)。將待測的凝膠球小心地放在容器中央，以扁平的流變測量頭(PP25, Part No.79044)緩慢的垂直下降壓來縮球，讀取測量頭的不同的高度 Z 所需要施加的 $F_Z^{S.B}$ ，即曲線 $(Z, F_Z^{S.B})$ ，用以

擬合出凝膠球材料的楊氏模量。我們量測了總共量測五顆球的曲線，每天量測一次，時間總長為三周，在此感謝暑期實習生張睿恩幫忙進行了這部分的實驗。

流變儀在正向力的精度是 0.01N，一般而言在測量頭的高度 Z 比球的直徑 D_{ball} 小約 0.05mm 時，肉眼可明確觀察到球已被測量頭碰觸，但此時量測頭所受到的力依然太小，所以流變儀的力讀值仍為 0.00 N。之後隨著量測頭的高度下降，力訊號逐漸增加，當壓縮量達 $(D_{ball} - Z) \sim 5.5\text{mm}$ ，凝膠球可能會碎裂毀壞。

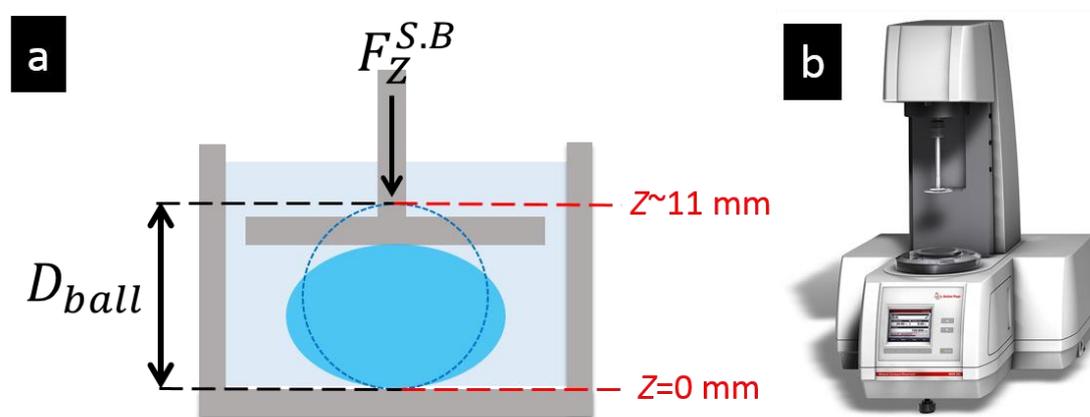


Figure 3-2 凝膠球楊氏模量壓縮實驗示意圖

單顆球楊氏模量量測示意圖。(a) 將球放入平底的玻璃容器並沉浸在 PVP 溶液中，用商用流變儀的測量頭壓縮球，讀取測量頭的高度 Z 與所施加的正向力 $F_Z^{S.B}$ ，其中 Z 的原點定為玻璃容器的底部。(b) 商用流變儀 Anton Paar 型號 MCR302 的示意圖，擷取自 Anton Paar 網站。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/Chap3_Fig3-2/Ray2016_MasterThesis_Ch3_Fig3-2.pptx)

3-2-2 單顆球直徑 D_{ball} 與楊氏模量 E 的擬合

將實驗所得的曲線 $(Z, F_Z^{S.B})$ 以 Hertz 的接觸力模型作擬合，意即所量測到的力為壓縮量的 1.5 次方，即 $F_Z^{S.B} \propto (D_{ball} - Z)^{3/2}$ ，來擬合出球的直徑 D_{ball} 以及球的楊氏模量 E 。擬合函式為 Eq7(Puttock & Thwaite, 1969)：

$$F_Z^{S.B} = \frac{ED^{\frac{1}{2}}}{3(1 - \sigma^2)} (D_{ball} - z)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Eq7})$$

其中 σ 是泊松比(Poisson Ratio)，在量測不同凝膠的泊松比的文獻中，觀察到的泊松比雖會依環境的不同而有所改變，但都介在 0.4-0.5 之間 (De et al., 2002; Johnson, Beebe, & Crone, 2004; Takigawa, Morino, Urayama, & Masuda, 1996)，我在此直接令其為理論上的理想值 0.5。而等式中的參數 D 原本應為球的直徑 D_{ball} ，但為了簡化擬合問題，我令其為一常數 $D = 11.0\text{mm}$ ，使擬合的變量中球的直徑 D_{ball} 只決定了 Hertz 模型中壓縮量的原點，而另一個變量 E 則決定了正比的係數。擬合使用的 IDL 語法內建的 Levenberg-Marquardt 演算法，詳細的程式及檔案可在附錄的電子資源中找到。

將 Eq7 的兩側同除以 D_{ball}^2 ，並以 $d/D_{ball} \sim 1$ 的近似可以得到 Eq8，即 Hertz 模型中材料壓縮比例 $(D_{ball} - Z)/(D_{ball})$ 與其特徵應力 $F_Z^{S,B} / D_{ball}^2$ ，在對數表上的斜率為 $\frac{3}{2}$ ，Figure 3-3 為一顆凝膠球三週的實驗資料，可以看到凝膠球大致與 Hertz $\frac{3}{2}$ 次方的模型吻合：

$$\frac{F_Z^{S,B}}{D_{ball}^2} = \frac{9E}{4} \left(\frac{D_{ball} - Z}{D_{ball}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Eq8})$$

Figure 3-3 的插圖展示選擇不同的壓縮量原點 D_{ball} 對於應力反應曲線的影響。讓 D_{ball} 數值增減 0.2 與 0.4 mm，發現曲線在小壓縮量的部分雖然歪曲，但在壓縮量足夠大時依然大致滿足 Hertz 模型。如 3-3-1 節所述，實驗上受限於商用流變儀正向力精度而造成凝膠球的直徑不確定性約為 0.1mm。另外，從 Figure 3-3 的插圖的藍線，可以看出在壓縮量小的時候， $F_Z^{S,B}$ 大致與壓縮量比 Hertz 預測的略低，大約成 1 次方正比關係，在壓縮量約為 0.4mm 起至 2mm，相當於圖中 $(D_{ball} - Z)/(D_{ball})$ 介於 0.04 到 0.2， $F_N^{S,B}$ 與壓縮量約符合 Hertz 模型；在更大壓縮量的時候則會比 $\frac{3}{2}$ 次方還大，這與文獻上所觀察到的

一致(Lachhab & Weill, 1999; Mukhopadhyay & Peixinho, 2011)。

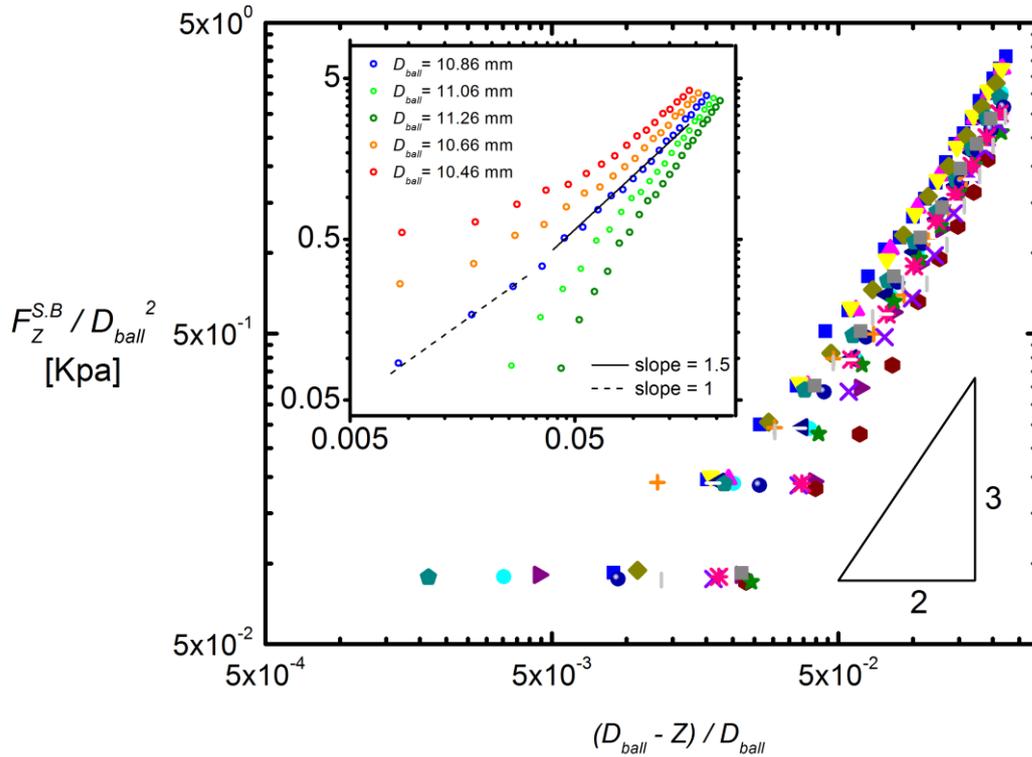


Figure 3-3 單顆凝膠球的形變與力的關係

某一顆球為期三週的全部實驗資料。凝膠球的特徵應力 $F_Z^{S.B} / D_{ball}^2$ 與壓縮比例 $(D_{ball} - Z) / (D_{ball})$ 的作圖，每一個符號為一天的資料。插圖：選擇不同的壓縮量原點 D_{ball} 對於應力反應曲線的影響。其中藍色資料點的 $D_{ball} = 10.86\text{mm}$ 是採用擬合出來的結果，其他顏色的 D_{ball} 是以擬合結果增減 0.2 與 0.4 mm 而得。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/SBe1_HGB_201507_Stress_vs_Strain_SingleBall_ray20160506c.pdf)

3-2-3 擬合的楊氏模量與直徑隨時間的變化

兩個擬合參數球的直徑 D_{ball} 與楊氏模量 E 隨時間的變化如 Figure 3-4。總共五顆球擬合出來的球的直徑 D_{ball} 落在 10.6-11.2 mm 範圍內，且 D_{ball} 在三週之內，隨著時間皆無顯著的變化趨勢。五顆球的楊氏模量 E 的落在 60-120 KPa，約是文獻上查到值的兩倍(De et al., 2002; Johnson et al., 2004; Lachhab & Weill, 1999)，但在 Johnson B.D. 等人的研究中指出光是凝膠材料中交聯體 (Crosslinker) 的密度可以改變影響材料的楊氏模量 10 倍之多。我們不確定文獻中的材料與實驗用的凝膠球的具體成分差別，因此兩倍難說是顯著的差距。

楊氏模量隨著時間有微幅下滑的趨勢，但一樣無顯著的改變。由於本研究的實驗皆自凝膠球開始膨脹起的兩週內完成，可以據此假設實驗的過程中材料的楊氏模數變化不影響主要的實驗結果。

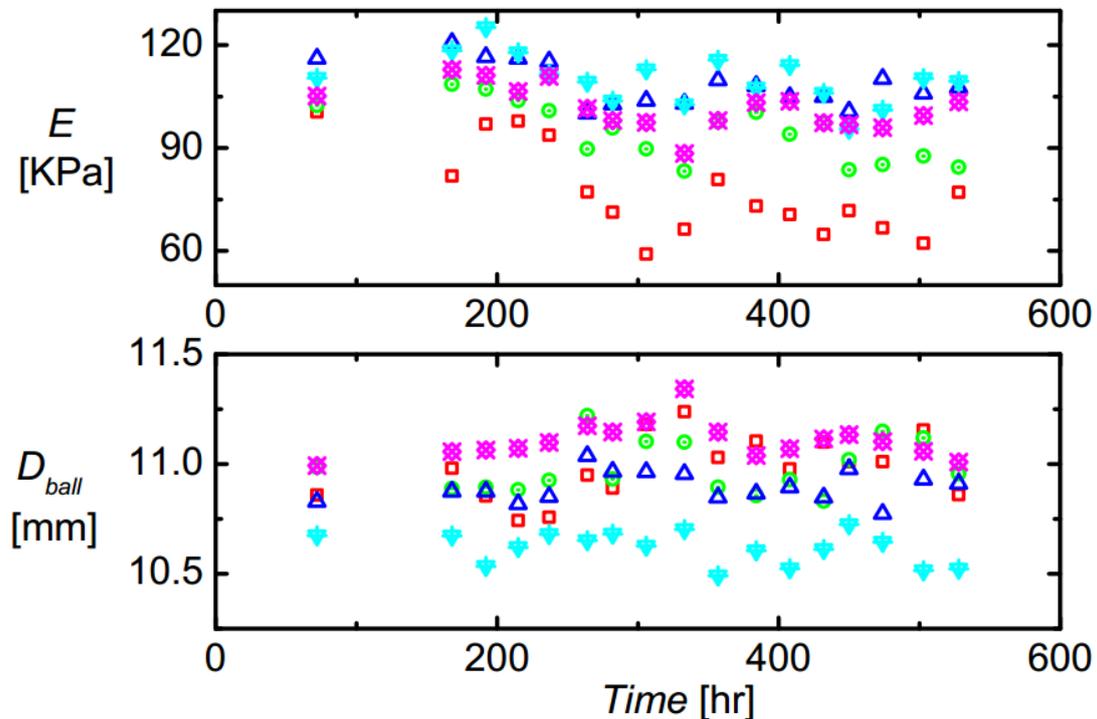


Figure 3-4 擬合參數球的直徑與楊氏模量 E 隨時間的變化

兩個擬合參數球的直徑 D_{ball} 與楊氏模量 E 隨時間的變化，圖中每一個顏色代表一顆球的資料。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/SBe1_HGB_YoungsModulus_vs_Time_ray20160425a.pdf)

3-2-4 懸浮液的壓縮量測

除了單顆球的壓縮實驗外，我們也嘗試直接使用本實驗的自製流變儀直接以雙錐造型壓縮一個特定體積百分率的懸浮液($\phi=0.66$)，觀察其 F_z 隨著壓縮量的變化(Figure 3-5a)，感謝實驗室助理費祥霆幫忙進行此實驗。

實驗的一開始，以肉眼觀察上蓋，在上蓋稍微接觸到材料的位置作為高度的原點，並在實驗過程中維持上蓋整個沉浸在 PVP 溶液之中，使上蓋沉浸在溶液中的浮力 F_{bou} 在實驗過程中維持不變。將實驗量到的 F_Z 值扣掉浮力值 F_{bou} ，其壓縮量與力讀值的關係如 Figure 3-5b。

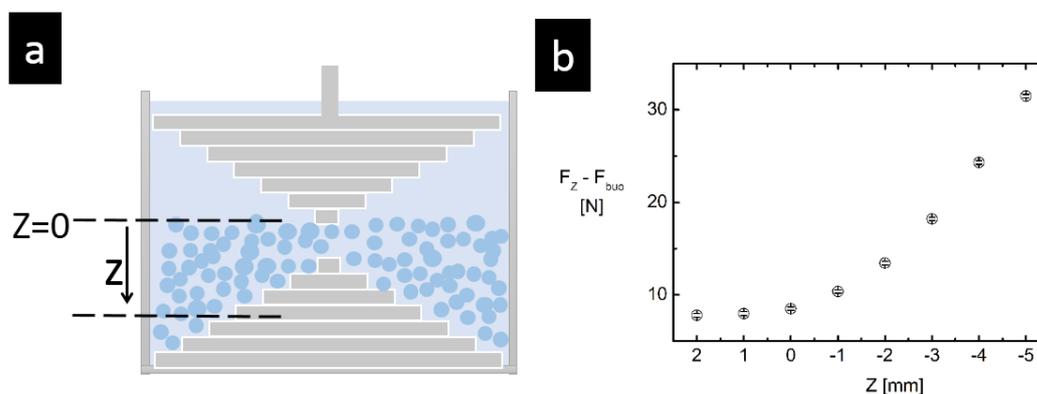


Figure 3-5 以流變儀進行巨觀的懸浮液壓縮實驗

以本研究的流變儀直接壓縮一個特定體積百分率($\phi=0.66$)的懸浮液，觀察其 F_N 隨著壓縮量的變化。(a) 實驗的示意圖，選定一個高度作為 $Z=0$ ，以往下壓縮為 Z 的正方向 (b) 壓縮量與 F_Z 的關係。我們另外量測了上轉蓋沉浸在純 PVP 溶液中產生的浮力 F_{bou} ，將 F_Z 扣除其值。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/>
 Chap3_Fig3-5/Ray2016_MasterThesis_Chp3_Fig3-5.pptx)

一個初步的觀察是，增加同樣 1mm 的壓縮量所量力訊號的數量級約是單顆球的 400 倍，而實驗所使用的圓缸的水平截面積，也約略是 400 顆凝膠球的圓面積，因此力訊號大小上初估之下並沒有特別之處。但若要解釋此巨觀壓縮的數據仍需要更進一步的研究，從單顆球的壓縮出發的「微觀」量測，來解釋以自製流變儀壓縮懸浮液的「巨觀」壓縮數據可能需要如顆粒材料的平均接觸球數以及顆粒材料如何在壓縮過程中滑動等進一步的資訊(Lachhab & Weill, 1999)。

3-3 凝膠球的體積量測與其隨時間的變化

3-3-1 體積的粗估

為了粗估單顆凝膠球的體積，在盡量吹乾沾附著在凝膠球表面的液體後，以 50 顆球為一次，分 20 次量測了 1000 顆球的總重量，量測的統計直方圖見 Figure 3-6，我們從中得到單顆球的平均重量為 $0.69 \pm 0.014\text{g}$ ，在此感謝大學生周結幫忙進行此重量的量測。

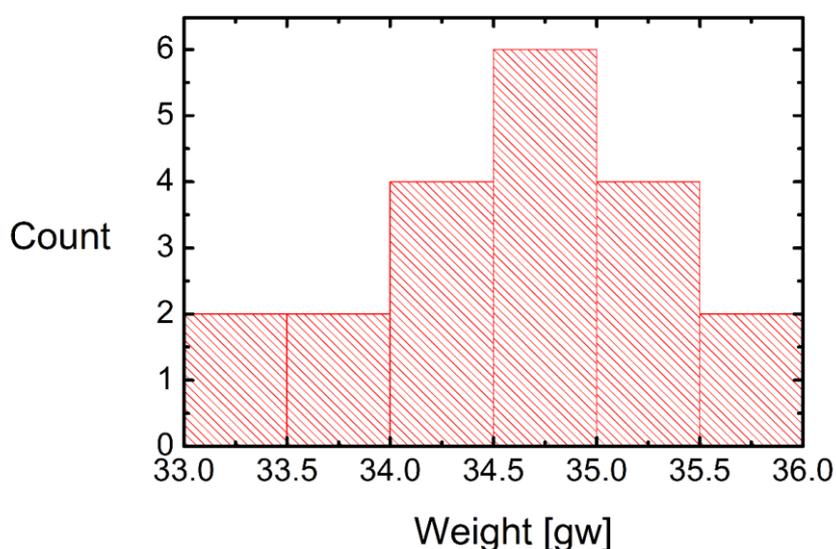


Figure 3-6 50 顆凝膠球重量的統計直方圖

在盡量吹乾沾附著在凝膠球表面的液體後，以電子秤量測 50 顆凝膠球重量，分 20 次量測了 1000 顆不同凝膠球的總重量，以 Bin size 為 0.5gw 做統計直方圖。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/Chap3_Fig3-6/SBg_MeasureBallVolumeByWeight_ray20160707a.pdf)

接著我們將 3-1 章中所描述的測試液以容量瓶取定體積 (~250ml)，量測其重量，可以得到 5 瓶測試液的密度在 $0.9993 - 0.9997 \text{g/cm}^3$ 之間，與球的平均重量相除，可以粗估單顆球的平均體積在 $0.6902 - 0.6904 \text{cm}^3$ (相當於直徑 $10.965 - 10.966 \text{mm}$)，與前述擬合出來的凝膠球直徑 ~11mm 十分穩合。本研究

以控制球的數量來決定系統的體積百分率，之後的圖表轉換的體積百分率 ϕ ，皆是以 0.69 cm^3 (每顆) 做為換算的基準。意即：

$$\phi = 0.69 \text{ cm}^3 * \text{放入缸內的球數 } N / \text{內缸的總體積} \quad (\text{Eq9})$$

內缸總體積可以參考 2-1-3 與附錄 A 的說明。

3-3-2 以光槓桿量測凝膠球體積隨時間的變化

為了進一步量化球的體積隨時間變化量，我們架設了帶有光槓桿天平。天平用一個鋁擠墊片(6.4gw 的重量)壓在凝膠球上，使的凝膠球直徑的變化會造成天平的角位移。在天平的平衡位置上擺上一個強力磁鐵，作為天平的阻尼器，讓受擾動的天平可以在短時間內停止移動。我們用照相機，每 30 分鐘透過一個平面鏡拍攝遠方一面帶有刻度的屏幕，利用此光槓桿效應將天平的角位移放大，以量測凝膠球直徑微小的變化(Figure 3-7)。感謝蔡日強老師幫忙設計與製作天平，以及實驗室同學黃柏嘉幫忙進行此部分的實驗，包含讀取影像刻度程式的撰寫(讀取刻度的程式可見於附錄的電子資源)。

實驗用的凝膠球從尚未膨脹開始就放在天平一端的圓槽之中，由於實驗過程中溶液的水分會從未加上蓋的小圓槽中蒸發，我們把圓槽開了一個小縫，透過此小縫連通一個裝滿了 PVP 溶液加蓋的玻璃碟中(Figure 3-7b,c)；附有上蓋的玻璃碟可以作為 PVP 溶液的儲水池，用以降低蒸發量對環境溶液密度的影響。

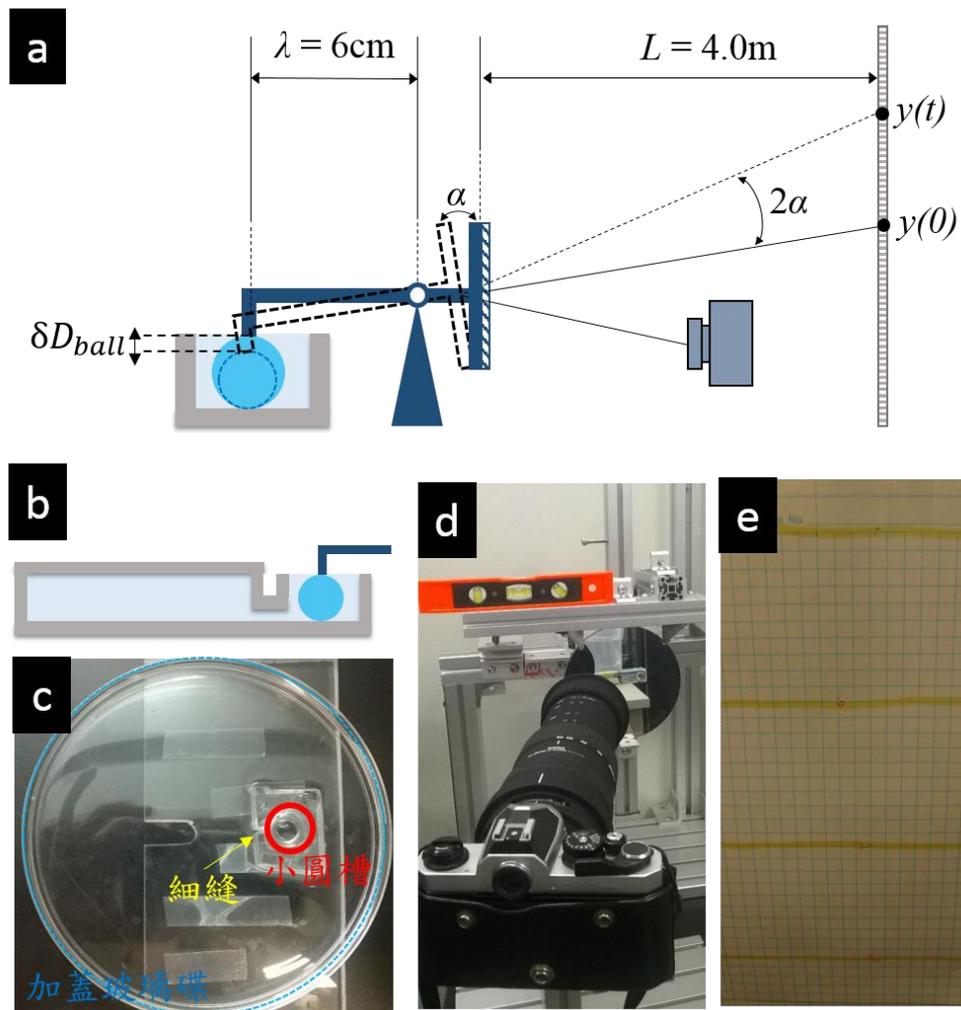


Figure 3-7 量測凝膠球體積的光槓桿實驗裝置

(a) 裝置示意圖以及參數的定義 (b) 降低蒸發量用的 PVP 儲水池示意圖 (c) 儲水池實際的照片，凝膠球放在天平一端的圓槽之中，圓槽開了一個小縫使外面玻璃圓碟中的 PVP 溶液可以注入附有上蓋的玻璃碟 (d) 天平的照片，一台相機對準固定在天平上的平面鏡，拍攝遠方屏幕的影像 (e) 遠方屏幕上的刻度，兩條相鄰格線之間的距離是 0.7 cm。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jetsai/Ray2016/Chap3/Chap3_Fig3-7/Ray2016_MasterThesis_Ch3_Fig3-7.pptx)

在凝膠球膨脹到一定大小之前，凝膠球不會接觸到天平，使天平會停在平衡位置，此時相機從屏幕上看到的刻度線位置為 $y(0)$ 。當凝膠球膨脹到接觸到天平時，實驗的開始量測凝膠球直徑的變化，因此 δD_{ball} 的起點約是天平的平衡位置，大約是球膨脹到最大直徑的一半。隨著時間變化，相機每 30 分鐘拍照一次，其讀取的刻度線位置為 $y(t)$ ，見 Figure 3-7a。若假設實驗產生的天平角位

移 α 足夠小，則可以有球的直徑變化的關係如下：

$$\delta D_{ball}(t) = \frac{\lambda}{2L} [y(t) - y(0)] \quad (Eq10)$$

實驗量到的 δD_{ball} 隨時間的關係見 Figure 3-8。可看出來球在膨脹到最大之後，隨著時間會有慢慢變小的趨勢。在為期兩周的量測中，球大約縮小了 0.5mm，相較於球的直徑 $\delta D_{ball} \cong 11\text{mm}$ 約是 4.5%，換算成體積的改變量有約略 10%，造成系統在體積百分率上的不確定性十分顯著。

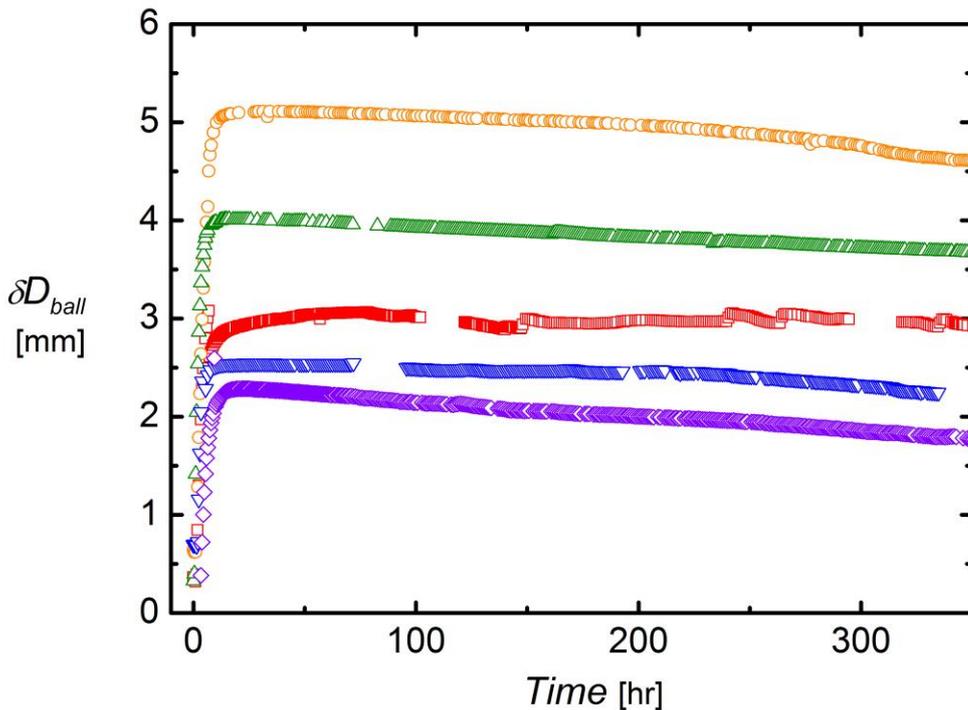


Figure 3-8 球直徑變化量隨著時間的關係圖

球直徑變化量隨著時間的關係圖。圖中曲線的斷點，是由於程式未能成功的讀取影像中刻度線的位置。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap3/SBg_Ballsize_vs_t_201512-201604_ray20160509a.pdf)

但是也有其他的因素可能造成上述凝膠球體積量測系統性的誤差。在此光槓桿的量測之中，凝膠球的表面直接與空氣以及槓桿一端的螺絲接觸，但是在實際的流變學量測之中，凝膠球是完全沉浸在液體之中，或許這會影響凝膠球因為蒸發造成的體積改變。

3-4 小結

懸浮液或是膠體溶液中，材料的性質，尤其是其體積百分率的決定十分關鍵，也很難量測的精準(Poon, Weeks, & Royall, 2012)。本實驗以一套程序製備了實驗所需的密度匹的溶液，同時也量測了單顆球在此溶液中凝膠球的壓縮量與力反應的關係，以及凝膠球的體積。此外，為了確定實驗的量測，是否會隨著凝膠球沉浸在溶液中的時間增加而改變，我們也量測了此應力關係以及體積隨著時間的變化量。

透過實驗發現凝膠球的壓縮量與力反應，大致符合 Hertz 的壓縮模型，且其楊氏模量大小約是 60-120 KPa，在三週之內沒有顯著的變化趨勢，據此可以認為實驗的過程中材料的應力大小隨時間變化不影響實驗結果。另外，也直接進行了以實驗用的流變儀直接壓縮懸浮液的實驗，但是解釋此實驗的結果，也就是壓縮量隨著所量到的正向力的曲線，需要進一步的研究。

單顆凝膠球的體積約是 0.69cm^3 ，其隨著時間的變化，從我們光槓桿的初步量測當中顯示，有可能對實驗的體積百分率的不確定性造成顯著的影響。從光槓桿量測中，可以確定的事情，是在整個實驗過程中，使用同一批溶液及凝膠球的實驗，最早的實驗跟最晚的實驗，其體積百分率的變化量至多是 10%。在 2-1-3 中討論過上邊界的固定，造成系統的體積百分率不確定性約是 0.1%，因此實驗在體積百分率上訂定的誤差，主要即是來自於凝膠球在溶液中隨著時間的體積改變量。

總結來說，實驗在材料的選用上面，凝膠球在光學上只須使用水，即可容易地與環境溶液達成折射率一致。與環境溶液的密度匹配，也可以透過加入高分子溶質完成，但是在水溶液中其體積卻不容易量測。

Chapter 4 軟顆粒懸浮液的動態性質

4-1 材料的應力反應

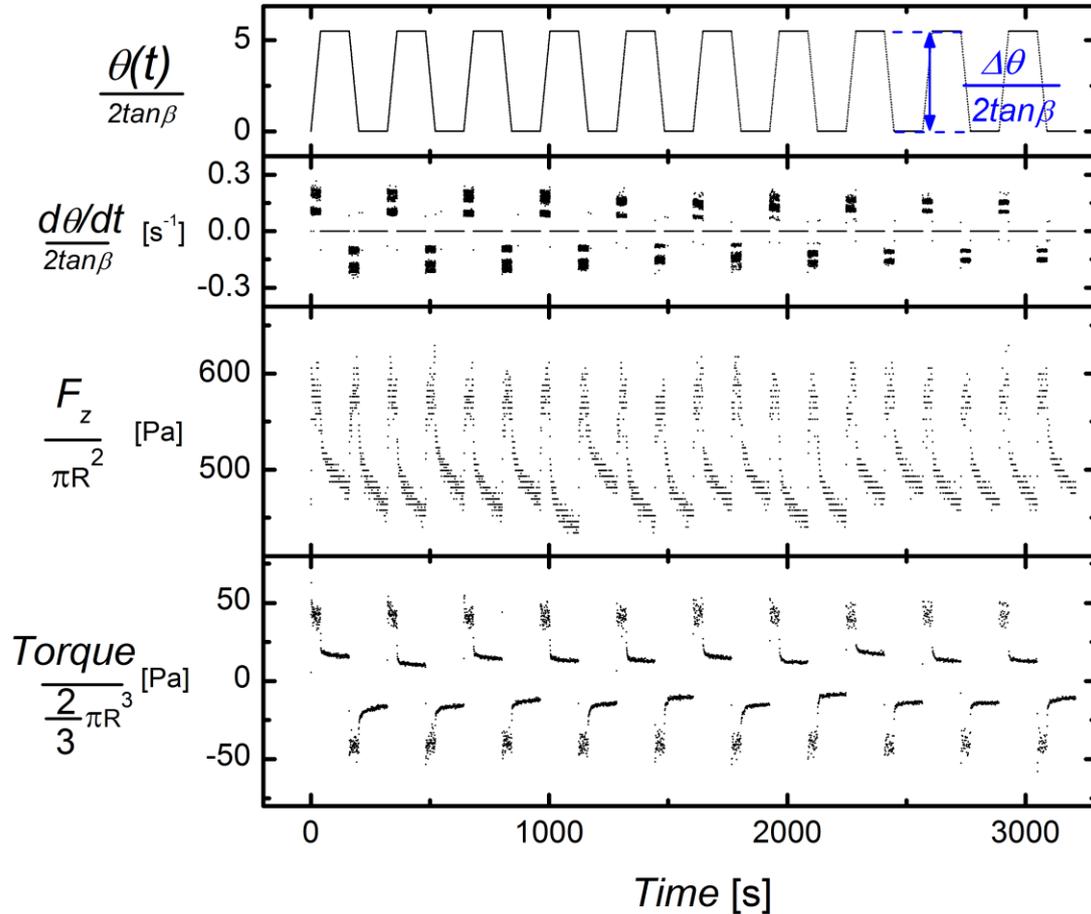


Figure 4-1 往復運動模式(Seesaw Mode)實驗中材料應力反應範例

一次 Seesaw 運動模式的實驗，其剪應變與材料應力反應的範例。 $\theta(t)$ 是馬達光學尺回授的角位置訊號， $d\theta/dt$ 則是以此訊號取 $dt \cong 0.1s$ 作差分而得。此圖實驗參數：體積百分率 $\phi = 0.68$ ，對應的球數 N 為 1500，剪切速率 $\dot{\gamma}^{(on)} \stackrel{\text{def}}{=} \Omega^{(on)}/2 \tan \beta = 0.137s^{-1}$ ，剪應變振幅 $\gamma^{\max} \stackrel{\text{def}}{=} \Delta\theta/2 \tan \beta = 5.46$ ，鬆弛時間長度 $\Delta_{off} = 120s$ 。

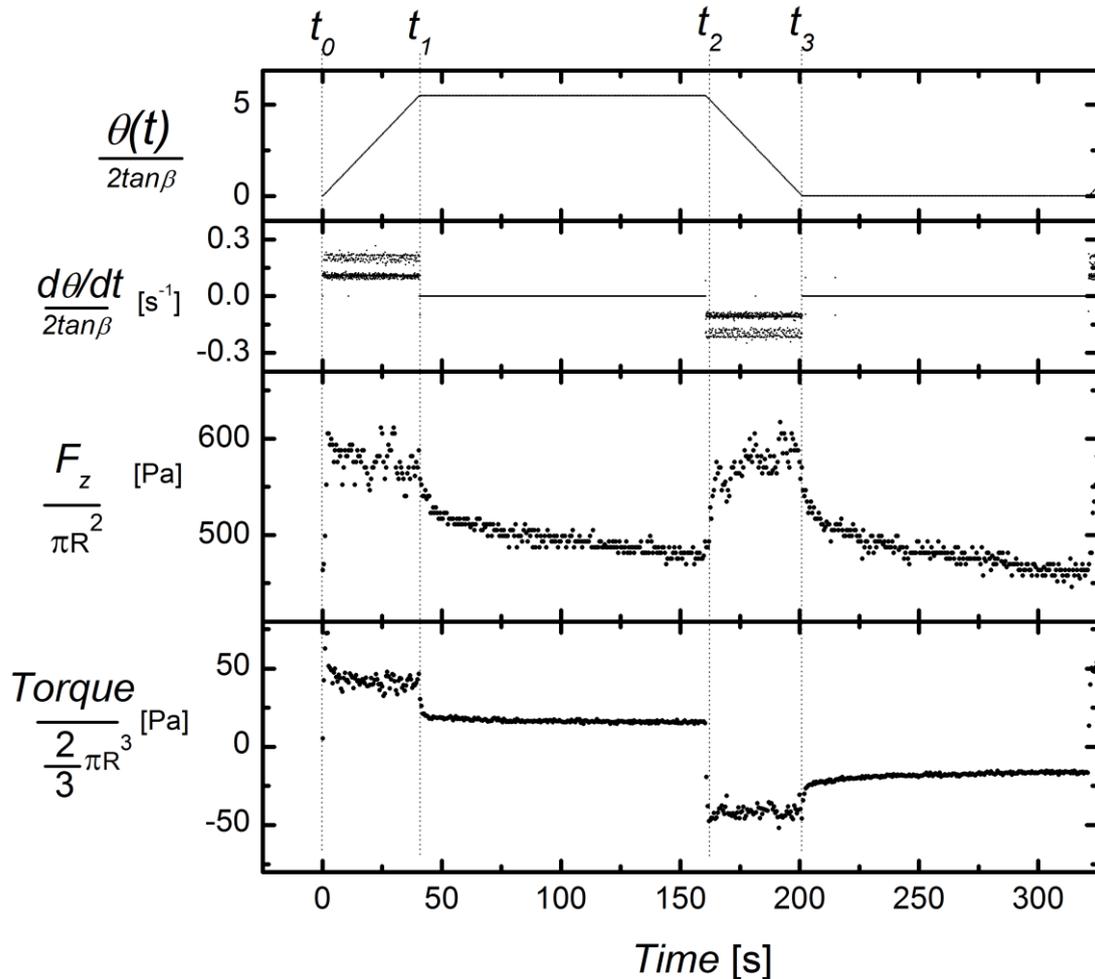
(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/>

SS3_SigmaZZ_SigmaXZ_vs_t_twindow=001s_ray20160704b.pdf)

將材料填入圓缸中，固定好上轉蓋之後，以程式命令馬達以角速率 $\Omega^{(on)}$ 作正逆時鐘兩種不同方向交替旋轉——即 2-3-1 中描述的 Seesaw 轉動模式，來觀

察材料從流動的到靜止的變化。馬達內建的光學尺回傳馬達角位置訊號 $\theta(t)$ ，結合力訊號的量測，可以得到材料馬達角位置與材料應力反應的時間序列。典型的材料的應力反應曲線見圖 4-1。

Figure 4-2 單一週期的材料應力曲線的範例



將 Figure 4-1 中的實驗資料，取其中第一個週期觀察材料的應力反應。在馬達向一個方向定轉速轉動的時候 (區間 $[t_0, t_1]$) 可以觀察到材料在兩個方向的力訊號上，都分別上升且穩定在一暫態值；隨著馬達停止轉動，力訊號會從其暫態值開始鬆弛(區間 $[t_1, t_2]$)。接著相同的過程會發生在反轉的過程(區間 $[t_2, t_3]$ 、 $[t_3, t_0]$)，唯水平分量 σ_{xz} 的正負號相反。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/>

SS3_SigmaZZ_SimgaXZ_vs_t_twindow=001s_ray20160704b.pdf)

見 Figure 4-2，一個轉動週期包含兩個相同的角速率 $\Omega^{(on)}$ 但不同方向的旋轉，一次實驗包含 5 到 20 個週期。由於整個系統有旋轉的對稱性，在正逆時鐘兩個旋轉方向上施以材料同樣的角速率，對重力方向上量測量 F_z 是完全對稱

的，且對剪切方向上的量測量 *Torque* 而言僅差一個正負號。因此，一次週期的轉動可以看作對材料施加兩次對稱的「流動(Flow)—鬆弛(Relax)」過程：兩個相反方向的剪切速度旋轉的區間 $[t_0, t_1]$ 、 $[t_2, t_3]$ ，以及兩個馬達停止轉動，材料開始調整結構，衰減內部應力(Internal Stress)的鬆弛過程 $[t_0, t_1]$ 、 $[t_2, t_3]$ ；我將「流動—鬆弛」過程看作材料的「液體—固體」雙重特性的觀察。

觀察一個周期中的應力區線(Figure 4-2)，有兩個關鍵的特徵。第一，隨著馬達開始轉動施以材料剪應變，其應力很快增加到一個暫態值之後，此應力就不會隨著馬達繼續轉動而明顯增加。為了區分此暫態值與 4-4 中的穩態量測，在此論文中稱其為擬穩態值（在實驗室內部我們稱其為 Plateau Value），並以其代表值定義 4-2-2 中的擬穩態應力。第二，當馬達停止，材料迅速的鬆弛馬達轉動造成的應力，但是直到在鬆弛過程的最後，應力值不會完全消逝，留下一個不為零的殘餘應力(Residual Stress)。

4-1-1 液體對應力曲線的影響

一個值得問的問題是，究竟填滿凝膠球之間間隙液體——即 PVP 溶液——對應力反應的表現扮演什麼樣的角色，如果沒有了液體，系統還會有一樣的反應嗎？為了觀察液體對實驗結果的影響，把液體從材料中抽出之後，也就是在只有軟顆粒材料的情況下進行實驗。結果如 Figure 4-3，可以看到應力反應的定性上的樣貌並沒有顯著改變，且鬆弛區間的最後，仍有殘餘應力留下，但是整體的應力值都降至 1/2 以下。

除此之外，也嘗試另外一種方法：讓系統歷經液體從無到有的過程。在此實驗的一開始，系統同樣處在只有凝膠球，而液體已經被出抽的情況下；接著在轉動的每一個週期最後的鬆弛區間中(見 Figure 4-2，區間 $[t_3, t_0]$)，都從圓缸的邊緣注入 25ml 的 PVP 溶液；因此圓缸內的溶液在每一個週期都增加 25ml，且在大約 25 個週期之後，圓缸內又會再度被填滿 PVP 溶液。整段過程材料的應力反應如 Figure 4-4，當正向力隨著 PVP 溶液的填入而增加時，力矩則在約莫

18 個周期開始，也就是液體已經填回約 7 成時，其值開始明顯增加。

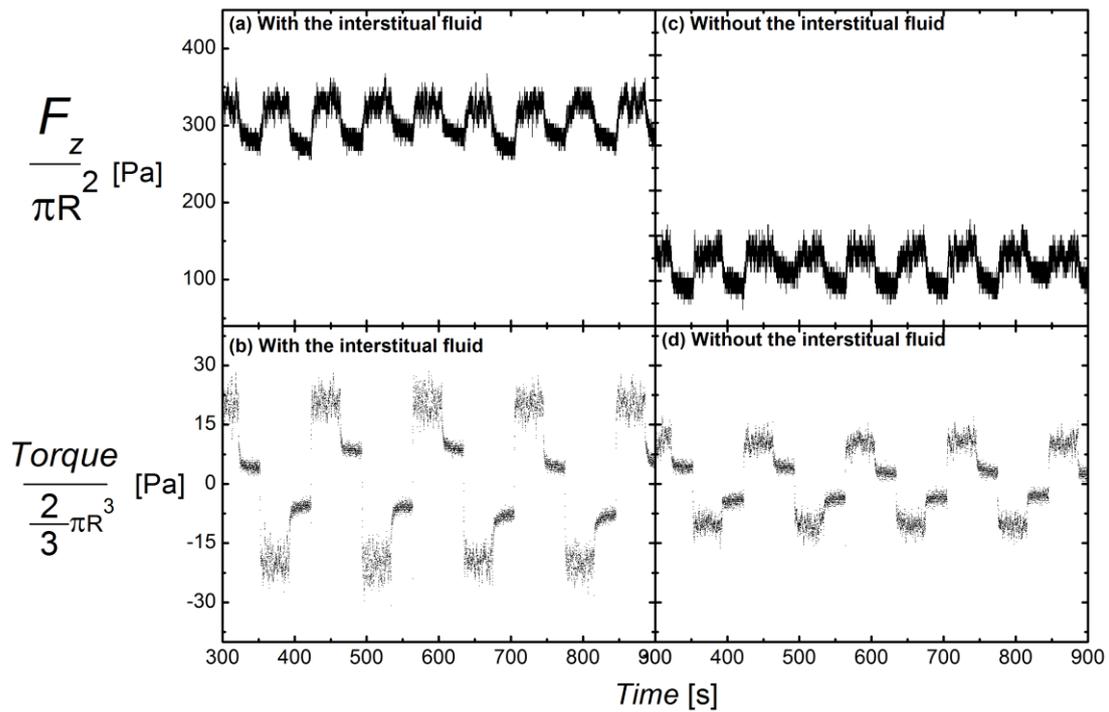


Figure 4-3 間隙液體對應力曲線的影響

圓缸內無液體與有液體的實驗對照。(c)(d) 在無間隙液體僅剩凝膠球的情況下進行實驗的兩個應力分量。(a)(b) 有間隙液體，且同樣的實驗參數的對照組。此兩組實驗的體積百分率 $\phi=0.64$ ，對應的球數是 1500， $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 5.46$ 及 $\Delta_{off} = 30s$

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/Online_Supplement_25cycle_in_air_or_fluid_Ray20150811c.pdf)

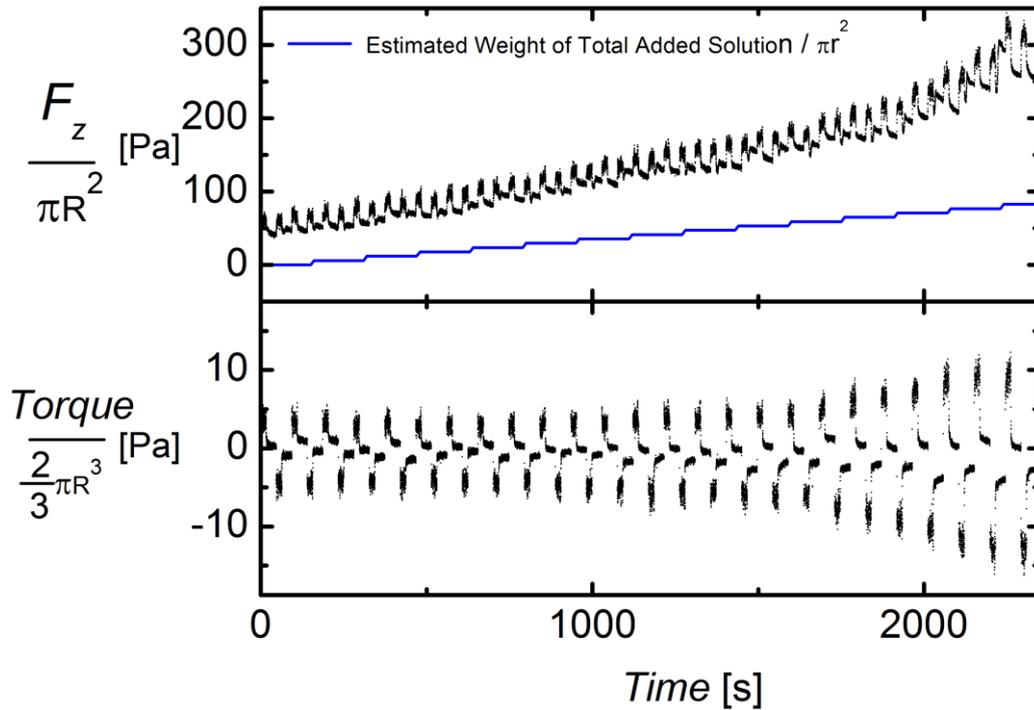


Figure 4-4 逐週期填入間隙液體實驗

從圓缸內無液體僅剩凝膠球開始，逐周期將 25ml 的 PVP 液體填回缸中，觀察液體對應力反應的影響。其中藍線是估計的加入液體的總重量(除以轉換參數 πr^2)。此實驗的體積百分 $\phi=0.59$ ，對應的球數為 1400， $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 6.83$ 及 $\Delta_{off} = 30s$ 。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_Fill_Solution_Ray20160811e.pdf)

實驗印證一個有些顯然的事實，即殘餘應力透過光滑軟顆粒之間接觸力的堆積來維持，因此在抽掉間隙液體之後，仍然可以觀察到殘餘應力留下。除此之外，實驗也展示了一個有趣的現象：液體的有無仍會影響最後殘餘應力的大小。我認為，即使液體不存在，軟顆粒之間的接觸依然十分光滑，因此顆粒之間的接觸力並不因液體的有無而有顯著變化；我認為原因反而是間隙液體的存在，使得軟顆粒可以懸浮在液體之中，顯著的影響了最後軟顆粒排列的情形，儘管其中的機制仍不清楚，但最終確實使得系統能夠留下更多的內部應力。

4-1-2 長時間鬆弛的量測

雖然在前幾節中，可觀察到在實驗使用的鬆弛區間 $\Delta_{off} = 120s$ 內，應力鬆弛的趨勢已經快速地減緩。但仍然不足以回答，到底殘餘應力是否只是短時間的現象。若鬆弛時間的足夠長，是不是軟顆粒擠壓會應力值就會徹底鬆弛歸零？我們進行了一個實驗來補足這方面的觀察，此實驗中，先施以材料 25 個週期的 Seesaw 轉動，接著 25 個週期結束之後，馬達維持停止轉動，但持續紀錄應力的變化超過 25 小時。

實驗結果見 Figure 4-5，圖中的紅點標註前面 25 周期鬆弛區間的殘餘應力值。觀察 Figure 4-5 可以看到，前面 25 週期的 120s 鬆弛區間中，應力改變的速度已經從頭幾秒極快速地減少，轉成較平緩的減少。尤其力矩方向上，在 120s 內以無明顯的減少趨勢。但觀察馬達停止後的 25 個小時的資料，可以看到正向力隨著時間仍然持續減少，減少的趨勢在量測時間內沒有停止。在 25 小時的量測之內，兩個殘餘應力的分量都沒有完全消失。

至此，觀察材料鬆弛過程中的應力變化，發現鬆弛過程至少包含兩個時間尺度，一個是馬達停止之後，應力值會在數秒之內迅速的減少，接著開始平緩的減少；而第二個鬆弛的時間尺度則驚人的長，馬達停止轉動長達一天之後，應力仍然持續減少。這顯示，即使使用的凝膠球其表面十分的光滑，系統仍然有十分緩慢但穩定的機制，讓軟顆粒可以透過調整排列堆積來疏散內部壓力。因此，在數小時以內的殘餘應力的量測，儘管顆粒已經無肉眼可見的移動，仍然僅是材料的準靜態(quasi-static state)的觀察，而非真正意義上靜態(static state)

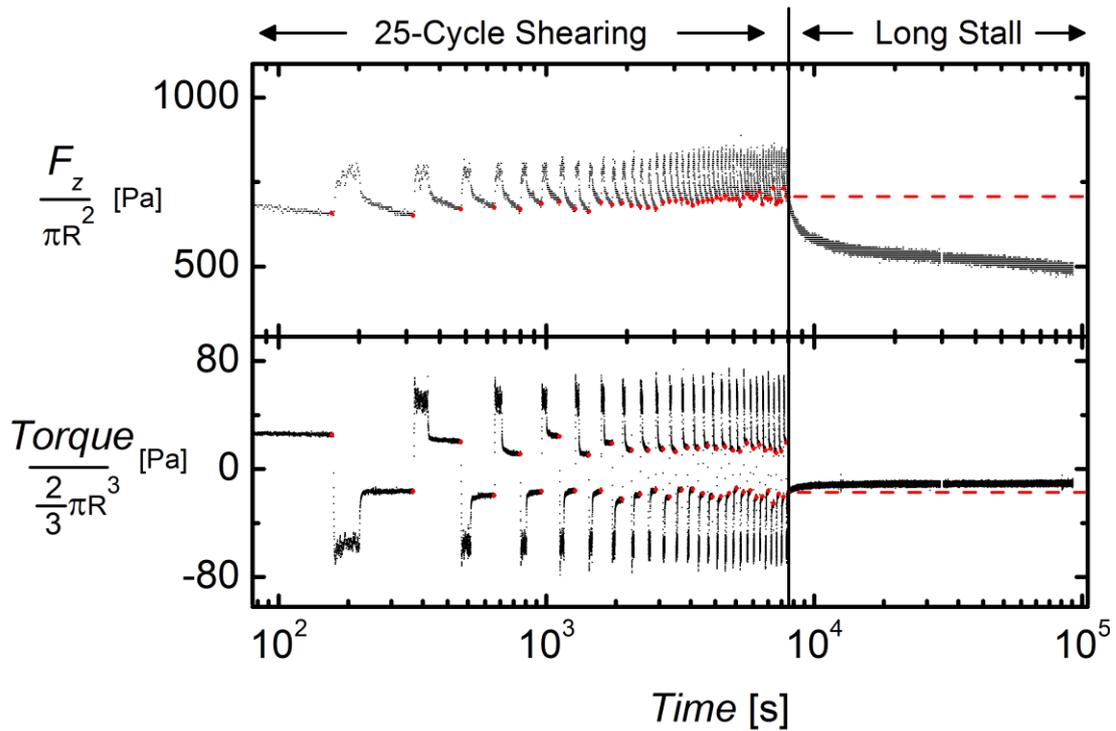


Figure 4-5 長時間鬆弛的量測

長時間量測殘餘應力的變化。在 25 個週期的 Seesaw 轉動之後，將馬達停止約 25 小時。圖中的紅點是前面週期性旋轉的鬆弛區間的殘餘應力值。紅線則是標出最後一個週期在 120s 時的殘餘應力值，用以跟後續 25 小時的量測比較。實驗的體積百分率 $\phi=0.71$ ，對應的球數是 1600，Seesaw 轉動區間的實驗參數為： $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 5.46$ 及 $\Delta_{off} = 120s$ 。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_LongTime_TorqueFz_R_vs_t_Ray20160523a.pdf)

4-2 擬穩態應力與殘餘應力

4-2-1 符號定義說明

在之後的章節中，將沿用 2-1-4 中的定義，將命令馬達的參數角速率 $\Omega^{(on)}$ 以 Eq3 換算成等效的剪切速率 $\dot{\gamma}^{(on)}$ ；同時，馬達透過光學尺回授的角位置 $\theta(t)$ 以 Eq4 換算成等效的剪應變 $\gamma(t)$ 。同理馬達的力訊號量測值 F_z 與 Torque 也以 Eq5 以及 Eq6 換成對應的應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 。同理馬達轉動時的角速率 $\Omega^{(on)}$ 及最大的角位移 $\Delta\theta$ 也轉換成剪切速率 $\dot{\gamma}^{(on)}$ 以及剪應變

振幅 γ^{max} 。

4-2-2 擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 定義

觀察 4-2 的應力曲線，對平行以及垂直重力方向的應力分量 σ_{zz} 與 σ_{xz} 分別定義兩個參數來代表材料在流動區間的擬穩態應力表現，以及鬆弛之後殘餘在材料內部的殘餘應力。

在流動區間 $[t_0, t_1]$ 、 $[t_2, t_3]$ 中，取兩個分量的暫態值做為代表的擬穩態應力，如 Figure 4-6，以流動過程中的 $\gamma(t)$ 最後 1.4 的剪應變區間內， $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 的平均值作為該次流動區間應力暫態值。

由於 $\sigma_{zz}(t)$ 對正逆時鐘兩個相反的轉動方向是對稱的，而 $\sigma_{xz}(t)$ 則是反對稱的，所以將 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 定義為兩次流動區間 $[t_0, t_1]$ 、 $[t_2, t_3]$ 的暫態值的平均；而水平分量 $\sigma_{xz}(t)$ 對相反方向旋轉則是反對稱得，所以將 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 是定為兩個不同旋轉方向暫態值的差值的一半。

同理，觀察鬆弛過程 $[t_1, t_2]$ 、 $[t_3, t_0]$ ，我們可以用同樣的方式，先以鬆弛區間的最後 5 秒的值取平均（大部分實驗的鬆弛時間長度 $\Delta_{off} = 120s$ ）得到該區段的殘餘應力值，接著將兩個鬆弛區間 $[t_1, t_2]$ 、 $[t_3, t_0]$ 以相同方法定為 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 。

一次實驗包含許多個週期，而每個週期的 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 不會相同。因此將一次實驗中，每個週期的 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 取平均，作為代表該次實驗的擬穩態應力與殘餘應力，而其誤差定為所有周期值之間的標準差。

值得一提的是，以兩個旋轉方向相反的應力差值來定義轉矩方向的應力值 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ ，可以免去此值受到系統力矩訊號原點的影響。意即，即使力矩訊號的零點因為系統有微小的不對稱，而偏向某一個方向，只要材料對於兩個剪應變方向的反應是對稱的，則 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 的值不會受此偏差影響。

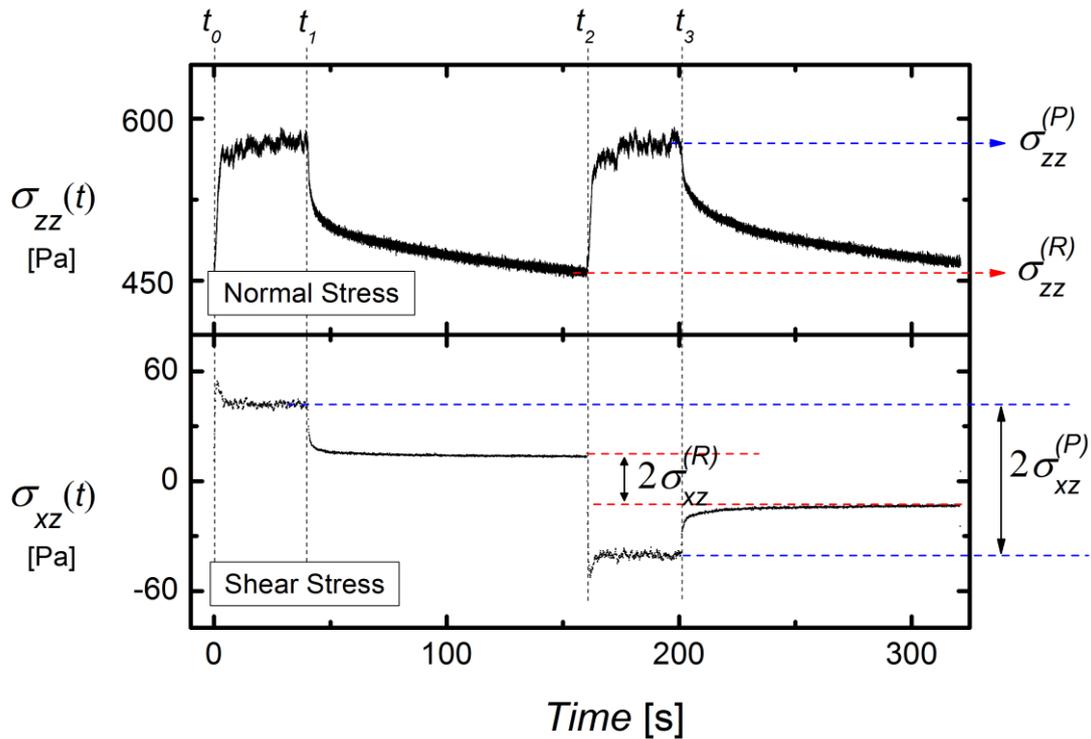


Figure 4-6 擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 示意圖

以正反轉的造成應力值，可以定義一個週期裡的擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/SS3_Definition_Stress_vs_t_PhaseAV=002s_ray20160512a.pdf)

4-2-3 振幅、轉動速率與體積百分率的影響

在流動的區間中，用足夠大的剪應變使材料盡可能達到穩態(steady state)，讓材料發揮其液體的性質，也就是其擬穩態應力只與剪切速率相關，而與剪應變的大小無關。如 Figure 4-7，在往後實驗中會使用的最快的剪切速率

$\dot{\gamma}^{(on)}=1.37s^{-1}$ 之下，改動不同的 γ^{max} ，發現最後的應力值 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 隨 γ^{max} 都沒有顯著的變化。這可以說明即使在最快速的流動底下，只要 γ^{max} 大過 5，已經足夠達到同一個擬穩態。

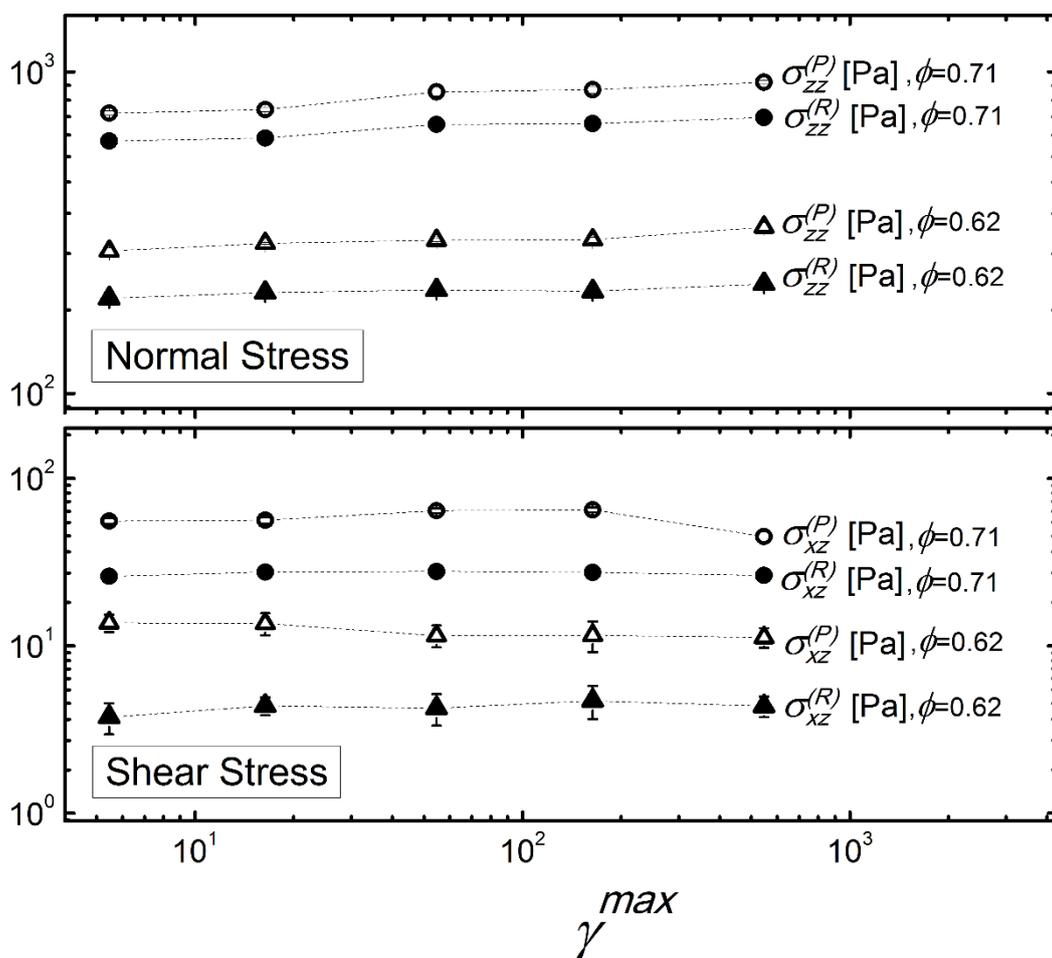


Figure 4-7 擬穩態應力和殘餘應力與轉動振幅的關係

$\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 對 $\dot{\gamma}^{max}$ 的作圖。實驗固定同一個 $\dot{\gamma}^{(on)} = 1.37s^{-1}$ ，以及 $\Delta_{off} = 120s$ ；並以兩種 ϕ 比較高的情形做體積百分率的比較 ($\phi = 0.62$ 、 0.71 ，對應的球數為 1400、1600。)

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_shearRS_vs_Amp_for_2VF_Ray20160605c.pdf)

接著觀察不同剪切速率對材料的影響。增加材料所承受的剪切速率，材料在流動狀態中承受的碰撞與擠壓應該越大，可能影響軟顆粒鬆弛過後的排列情形，因而使最後殘餘應力有所不同。見 Figure 4-8，固定一個 $\dot{\gamma}^{max} = 5.46$ ，改動不同的 $\dot{\gamma}^{(on)}$ ，在數個不同的 ϕ 底下，看擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 和殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 的變化。

在實驗的範圍內 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 在兩個比較低 $\phi(0.57, 0.62)$ 很自然的隨 $\dot{\gamma}^{(on)}$ 增

加而增加，但是兩個比較高的 $\phi(0.66, 0.71)$ 增加趨勢相對而言不明顯。而殘餘應力

$\sigma_{zz}^{(R)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 則不管 ϕ 的大小都不明顯隨著 $\dot{\gamma}^{(on)}$ 變化，意味系統從不同碰撞與擠壓程度開始鬆馳，在這 120s 的鬆弛過程中都會達到相同狀態。

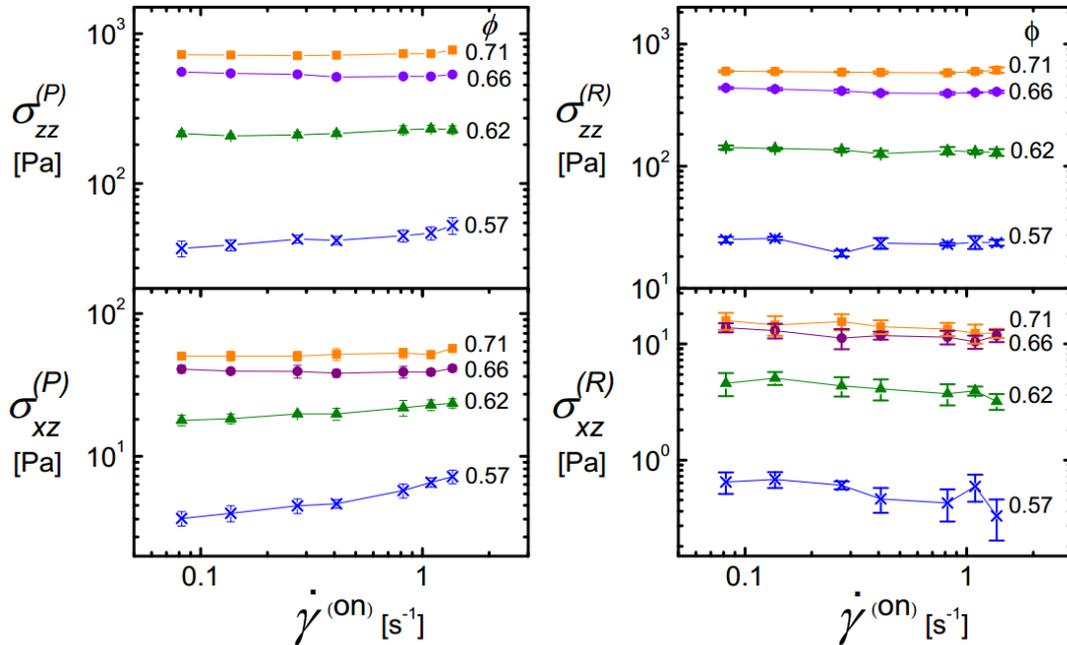


Figure 4-8 應力分量與轉動速率的關係

數個不同 ϕ 底下，看對擬穩態應力與殘餘應力對剪切速率的變化。實驗固定同一個 $\gamma^{max} = 5.46$ ，以及 $\Delta_{off} = 120s$ 。這些體積百分率對應的球數為 1300、1400、1500 與 1600

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_shearR_vs_Omega_for_5VF_Ray20160605c.pdf)

接著，見 Figure 4-9，在固定 $\dot{\gamma}^{(on)}$ 以及 γ^{max} 的情況下，透過改變凝膠球的數量來改動材料的 ϕ ，觀察其應力反應的變化。注意到實驗所涵蓋的 ϕ 的範圍，其實凝膠球之間的堆積是相對緊密的。懸浮液在 $\phi < 0.494$ 以下，由於顆粒密度不夠高，材料以流體為主要的特性，而在此之上就顆粒堆積的晶體性質與似液體的性質就開始共存；同時，實驗中 ϕ 的範圍上屆 ($\phi \cong 0.494$)，則接近硬顆粒可能達成的最密堆積 0.74 (Mewis & Wagner, 2012)。因此，可以預期在實驗的範圍內，凝膠球與凝膠球之間的接觸力很可能是主要的角色。

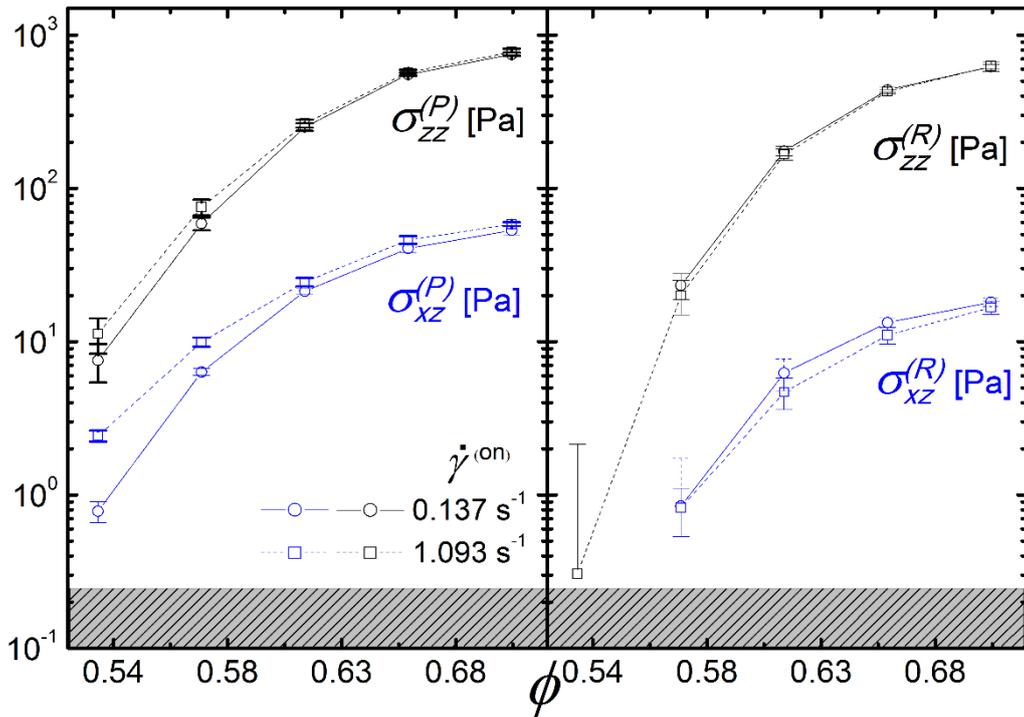


Figure 4-9 應力分量與體積百分率的關係

擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 隨著 ϕ 的變化。圖中所有資料的 $\gamma^{max} = 5.46$ ， $\Delta_{off} = 120s$ 。共包含兩種不同剪切速率 $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 與 $1.093s^{-1}$ 的資料；擬穩態應力在不同 $\dot{\gamma}^{(on)}$ 的變化隨著體積百分率的增加而減少，殘餘應力則沒有明顯差別，如同 Figure 4-8 所顯示的。斜線區域為實驗系統估計的量測精度極限。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/>

MasterThesis_SS3_shearR_vs_Omega_for_5VF_Ray20160711d.pdf)

實驗系統在 $\phi \cong 0.53$ 左右，量到的殘餘應力量值就來到了系統的量測精度極限，在此以上，不管是擬穩態應力或是殘餘應力，隨著 ϕ 減少都會減少；但是殘餘應力隨著 ϕ 遞減的幅度，比擬穩態應力大了接近 10 倍，可以說 ϕ 的減少，比起對於流態的影響，更大地改變了材料處於準靜態(quasi-static state)中的排列情形，而影響了透過光滑軟顆粒之間接觸力來維持的殘餘應力。

4-3 鬆馳過程

在 4-1 中，我研究材料的應力反應區線，包含調查 PVP 溶液扮演的角色，以及作長時間的殘餘應力觀察。在長時間的殘餘應力量測中發現一個有趣的現

象：鬆弛過程至少包含兩個時間尺度，一個短約 1s，另一個長達小時以上。在 4-2 中，定義了四個應力特徵量：擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 來觀察材料的應力反應；當中，對於材料從流動到停止的鬆弛過程，主要以其末狀態——也就是最後殘餘的應力——來研究各種實驗變量變化的影響。在本節中，將對此作進一步的研究，尤其專注在材料從流動到停止的鬆弛過程過程中應力變化的行為，以及過程中所包含的時間尺度。

4-3-1 鬆弛過程中應力分量與相平均

見 Figure 4-10，將兩個應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 扣去鬆弛過程末狀態的殘餘應力值 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ ，將其以畫在以自然對數 e 為底數畫的對數軸上，並對時間做圖，用以直接觀察鬆弛過程中最初 5s 的應力衰減的情形。從 Figure 4-10 中比對不同顏色，即不同週期之間，應力衰減的快慢明顯十分不同；此外也可見 $\sigma_{zz}(t)$ 衰減比較快的週期，該週期的 $\sigma_{xz}(t)$ 沒有一定比其他週期衰減得來的快或慢；意即在鬆弛過程中 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 兩個應力分量在鬆弛過程沒有明顯的相關。

為了取得數個周期底下應力反應的平均行為，以比較不同 ϕ 之間的衰減過程，將實驗中所有週期的鬆弛過程，以 t_1 為時間的原點對齊，以一個選定的時間間隔(Time Window)為單位，將 120s 的鬆弛過程分成數個區段，並把每個區段內，不同周期的應力訊號值取算數平均，這個過程稱為相平均(Phase-Averaging)，見 Figure 4-10 中的黑線；之後將以符號 $\widetilde{\sigma}_{xz}(t)$ 與 $\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$ 定義為應力分量 $\sigma_{xz}(t)$ 與 $\sigma_{zz}(t)$ 相平均之後的結果。

相平均之後，最低的 $\phi=0.57$ 的資料，其衰減過程中應力擾動的大小明顯大於其他，但全部四個不同的 ϕ 之間衰減的趨勢，大致相同。 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 起始約 0.5-1 秒內皆以一個比較快的速度衰減，之後則半衰的時間則大致維持

穩定。

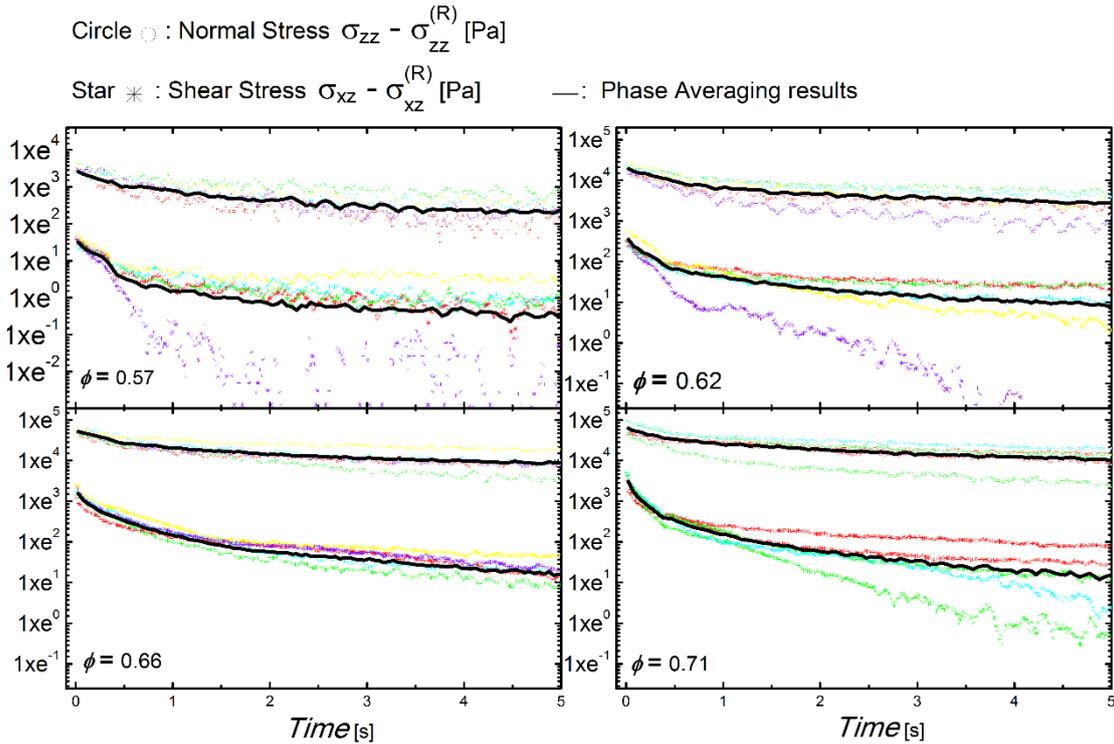


Figure 4-10 鬆弛過程中應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$

鬆弛過程最初 5s 內，應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 對時間做圖。兩個應力分量分別先扣去殘餘應力值 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ ，並畫在以自然對數為底數的對數軸上。對 4 個不同 ϕ 挑出其中 5 個週期的鬆弛過程，每個顏色的資料為 1 個週期，黑色的粗線為所有週期的相平均，相平均取使用的時間間隔為 0.1s。圖中實驗參數為 $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 5.46$ 及 $\Delta_{off} = 120s$ ，四個體積百分率使用的球數為 1300、1400、1500 與 1600。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_R1EachCycle_LogSigma_vs_t_Ballnum=1300_ray20160612b.pdf)

4-3-2 以函數擬合鬆弛過程的應力曲線

為了找出鬆弛過程中涉及的時間尺度，我曾經試過下列兩種函式來擬合應力鬆弛的過程：

- (1) 自然指數函數(Exponential Function)
- (2) 雙自然指數函數(Double-Exponential Function)

鬆弛區間 $[t_1, t_2]$ 的應力資料如 4-3-1 所述進行相平均後的結果 $\widetilde{\sigma_{xz}}(t)$ 與

$\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$ ，以及函式待擬合的初始參數，以 IDL 內建的 Levenberg-Marquardt 演算法來完成。

單自然指數函式以 Eq11-1 擬合 $\widetilde{\sigma}_{xz}(t)$ 與用 Eq11-2 擬合 $\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$ ：

$$S_{xz} e^{-(t-t_1)/\tau_{xz}} + R_{xz} \quad (\text{Eq11-1})$$

$$S_{zz} e^{-(t-t_1)/\tau_{zz}} + R_{zz} \quad (\text{Eq11-2})$$

其中 $t \in [t_1, t_2]$ ，而 τ_{xz} 與 τ_{zz} 、 S_{xz} 與 S_{zz} 以及 R_{xz} 與 R_{zz} 是擬合參數。為了方便後面討論，本論文中將擬合所輸入的初始參數以上標 ⁽ⁱ⁾ 代表，即對應擬合參數 τ_{xz} 的初始參數為 $\tau_{xz}^{(i)}$ ，同理 $S_{xz}^{(i)}$ 與 $R_{xz}^{(i)}$ 為 S_{xz} 以及 R_{xz} 的初始參數等等。

在 Eq11 中， τ_{xz} 與 τ_{zz} 是此自然指數鬆弛(Exponential Decay)中的時間尺度，而 R_{xz} 與 R_{zz} 為函式的漸進值，對應的物理意義是假想材料鬆弛時間無窮長之後的殘餘應力量。

同樣的，雙自然指數函式的擬合為 Eq12-1(擬合 $\widetilde{\sigma}_{xz}(t)$)與 Eq12-2(擬合 $\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$)，其中同樣 $t \in [t_1, t_2]$ ， τ 、 S 以及 R 為擬合參數且之後上標 ⁽ⁱ⁾ 代表對應的初始參數。注意到對於一個應力分量而言，雙自然指數函數當中的兩個部分形式上是对稱的—— $S1 e^{-(t-t_1)/\tau_1}$ 與 $S2 e^{-(t-t_1)/\tau_2}$ ，為了方便區分，以兩個部分中時間尺度 τ 比較短的部分定為 $S1 e^{-(t-t_1)/\tau_1}$ ：

$$S1_{xz} e^{-(t-t_1)/\tau_{1xz}} + S2_{xz} e^{-(t-t_1)/\tau_{2xz}} + R_{xz} \quad (\text{Eq12-1})$$

$$S1_{zz} e^{-(t-t_1)/\tau_{1zz}} + S2_{zz} e^{-(t-t_1)/\tau_{2zz}} + R_{zz} \quad (\text{Eq12-2})$$

雙自然指數函式中，每個應力分量都有兩個時間尺度 τ_1 與 τ_2 ，而函式的在時間無窮大時的漸進值 R_{xz} 與 R_{zz} 同樣的可以想成材料鬆弛時間無窮長之後的殘餘應力量。

4-3-3 單自然指數函數擬合結果

將鬆弛區間 120s 所有的應力資料以 E 單自然指數函數擬合，使用初始參數為 $R_{xz}^{(i)} = \sigma_{xz}^{(R)}$ ($\sigma_{xz}^{(R)}$ 見 4-2-2) 與 $\tau_{xz}^{(i)} = 1s$ ，而 $S_{xz}^{(i)}$ 則由 $R_{xz}^{(i)} + S_{xz}^{(i)} = \widetilde{\sigma}_{xz}(t_1)$ ，也就是應力鬆弛開始的初始值決定；另一個分量的初始參數以相同的方式設定，即 $R_{zz}^{(i)} = \sigma_{zz}^{(R)}$ ， $\tau_{zz}^{(i)} = 1s$ 等等。

擬合的結果如 Figure 4-11，在重力方向上的分量，擬合的結果十分不理想，不只最初的衰減速度快過實際的應力衰減，相比實際的應力曲線，其衰減的時間尺度，也過快衰減至最終的漸進值 R_{zz} ；而在剪切分量 $\widetilde{\sigma}_{xz}(t)$ 上，雖然擬合函式漸進值 R_{xz} 大致與殘餘應力 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 相同，但是觀察衰減的最初數秒，衰減的時間尺度仍然快過實際應力衰減的速度。

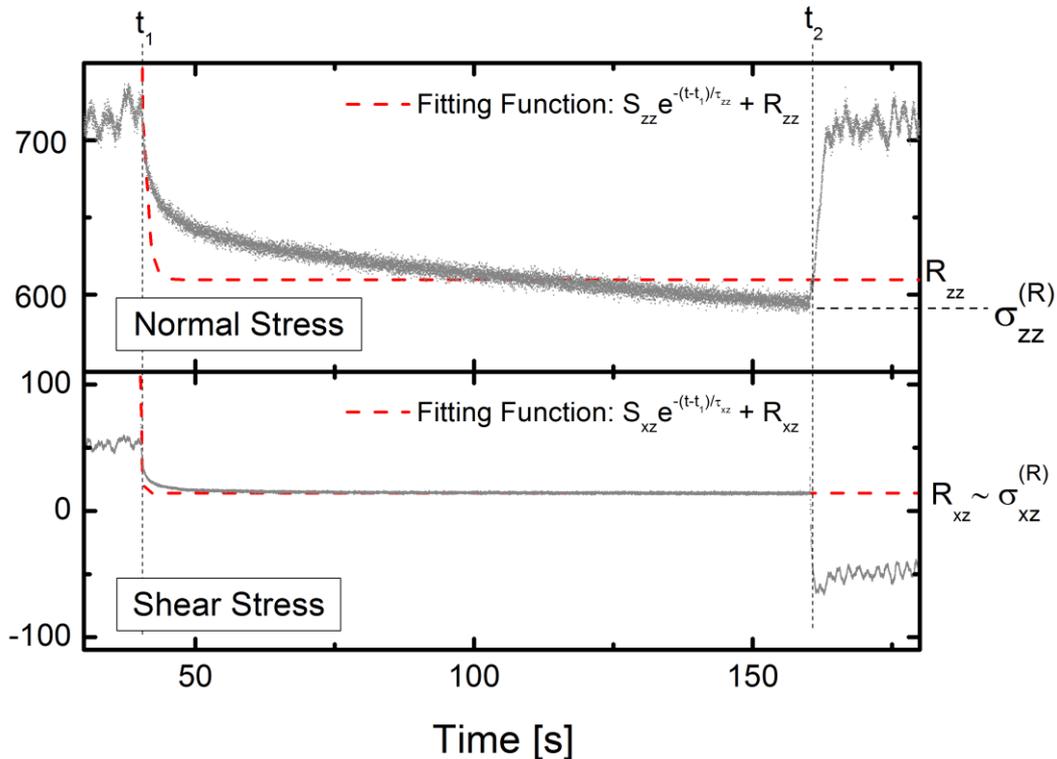


Figure 4-11 單自然指數函數擬合鬆弛應力曲線

單自然指數函數擬合鬆弛應力曲線。將鬆弛區間 $[t_1, t_2]$ 內總共 120s 的資料以單指數衰減擬合。黑色為應力資料，紅線代表擬合的函數 $S e^{-(t-t_1)/\tau} + R$ ，其中 $S_{xz} = 17.96 \text{ Pa}$ 、 $R_{xz} = 14.01 \text{ Pa}$ 與 $\tau_{xz} = 0.23s$ ； $S_{zz} = 118.06 \text{ Pa}$ 、 $R_{zz} = 609.10 \text{ Pa}$ 與 $\tau_{zz} = 0.88s$ 。圖中實驗參數為 $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 5.46$ 及 $\Delta_{off} = 120s$ ，此

實驗的體積百分率 ϕ 為 0.71，對應的球數為 1600。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/SS3_SingleExponentialFitting_Ballnum=1600_Ray20160707a.pdf)

觀察鬆弛區間的應力區線(4-3-1 的 Figure 4-10)，顯示如果只觀察材料在鬆弛剛開始最初的幾秒，系統可能有一個比較穩定的衰減時間尺度，因此我嘗試只將函式與最初幾秒的資料做擬合。

將鬆弛區間 $[t_1, t_2]$ 的資料中，僅僅前 5s 的資料(即 $[t_1, t_1+5s]$)以同樣的函數以及初始參數作擬合，結果如 Figure 4-12。可以看到兩個分量，相比於 Figure 4-11，在衰減初期的趨勢與實際應力吻合許多，但也因此忽略在 4-1-2 當中觀察到的，比較慢的時間尺度的衰減趨勢，導致最後的漸進值比殘餘應力還要大。

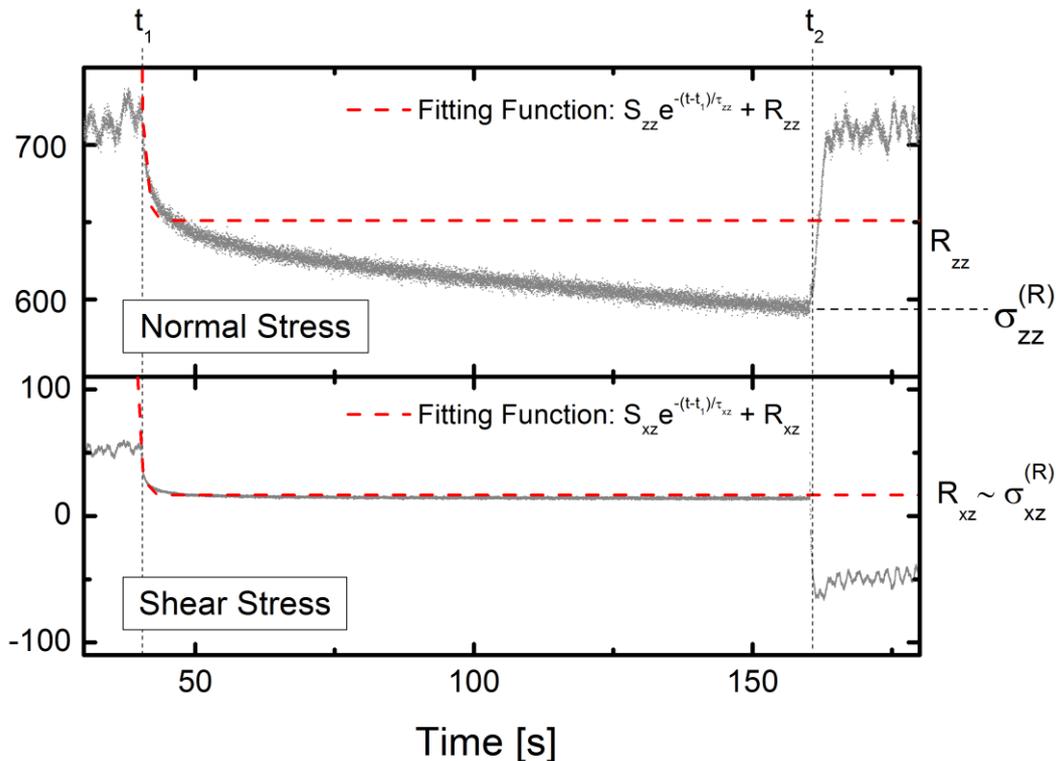


Figure 4-12 單自然指數函數擬合鬆弛應力曲線 – 前 5 秒

將 Figure 4-11 的資料中鬆弛區間的前 5 秒(即 $[t_1, t_1+5s]$) 以單自然指數函數擬合。擬合初始參數與之前的 Figure 4-11 相同。紅線代表擬合的函數 $S e^{-(t-t_1)/\tau} + R$ ，其中 $S_{xz}=10.46$ Pa、 $R_{xz}=16.64$ Pa 與 $\tau_{xz} = 0.75s$ ； $S_{zz}= 35.86$ Pa、 $R_{zz} = 650.37$ Pa 與 $\tau_{zz} = 0.74s$ 。

([http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/SS3_SingleExponentialFitting\[First_5s\]_Ballnum=1600_Ray20160707a.pdf](http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/SS3_SingleExponentialFitting[First_5s]_Ballnum=1600_Ray20160707a.pdf))

對比 Figure 4-11 與 4-12，可以看出如果對整段鬆弛過程作擬合，則擬合必須同時滿足一開始的快速衰減，以及「屈就」於最後的殘餘應力值，使得擬合出來的時間尺度過短。而只擬合衰減初期的應力資料，雖然可以在最初的幾秒，擬合出一個與衰減趨勢比較一致的時間尺度，卻會導致最後的漸進值 R_{zz} 與 R_{xz} 遠大過殘餘應力值。

4-3-4 雙自然指數函數擬合結果

鑑於 4-3-3 中單自然指數衰減擬合不理想的原因，我認為使用一個具有兩個時間尺度的函數是必要的。一個很自然的選擇是採用雙自然指數函數衰減，將鬆弛區間 120s 所有的應力資料以雙自然指數函數擬合，在慎選使用初始參數的情況下，對於一個高體積百分率 0.71 的擬合的結果見 Figure 4-13。擬合函數雖然十分吻合兩個應力分量在鬆弛區間的資料，但是一般而言，雙自然指數函數對初始參數的選擇十分敏感。初始參數稍為改動，就會影響最後擬合結果。

為了展示擬合對於初始參數的敏感性，在固定其他三個應力擬合量 $S1$ 、 $S2$ 、 R 的初始參數 $S1^{(i)}$ 、 $S2^{(i)}$ 與 $R^{(i)}$ 的情況下，以各種不同的 $\tau1^{(i)}$ 與 $\tau2^{(i)}$ 進行擬合，並比較擬合的結果與實驗資料的方差 χ 。

以剪切方向的應力分量來說：

$$\chi = \sum_{t \in [t1, t2]} [G(t) - \widetilde{\sigma}_{xz}(t)]^2 \quad (Eq13)$$

其中， $G(t)$ 為 Eq12-1: $S1_{xz} e^{-(t-t_1)/\tau1_{xz}} + S2_{xz} e^{-(t-t_1)/\tau2_{xz}} + R_{xz}$ 的擬合結果。同樣的，另一個分量的方差 χ 為 Eq12-2 與 $\widetilde{\sigma}_{zz}(t)$ 差值的平方和。

將 $\tau 1^{(i)}$ 從 0.1s 到 10s 等間隔的取 50 個點，以及 $\tau 2^{(i)}$ 從 11s 到 100s 也等間隔的取 50 個點；把這 2500 個組合分別作雙自然指數函數的擬合，並將方差畫 Figure 如 Figure 4-14，可以看到不同的初始參數，最後擬合出來的方差有相當大的差距。從 Figure 4-14 中選兩個擬合初始值(+、x)作為範例，將其擬合的數值結果列在 Figure 4-14 下方。可以看到選用不同的初始時間尺度作擬合，擬合結果給出的時間尺度十分不同，大致上擬合結果都與初始參數相差不遠。

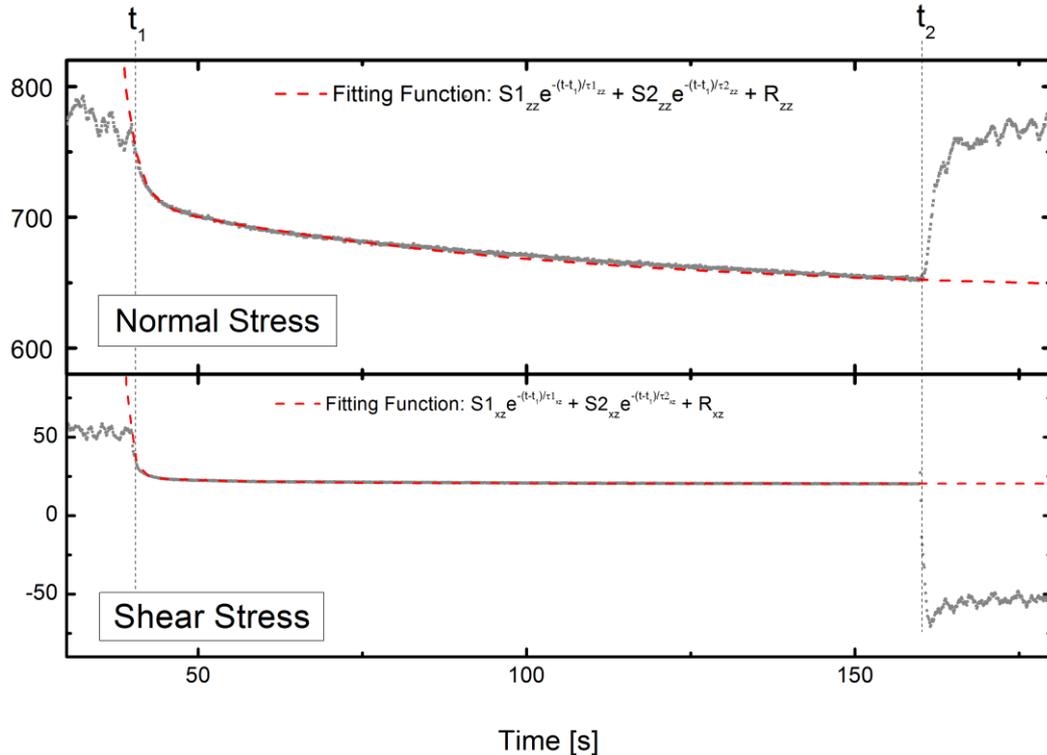


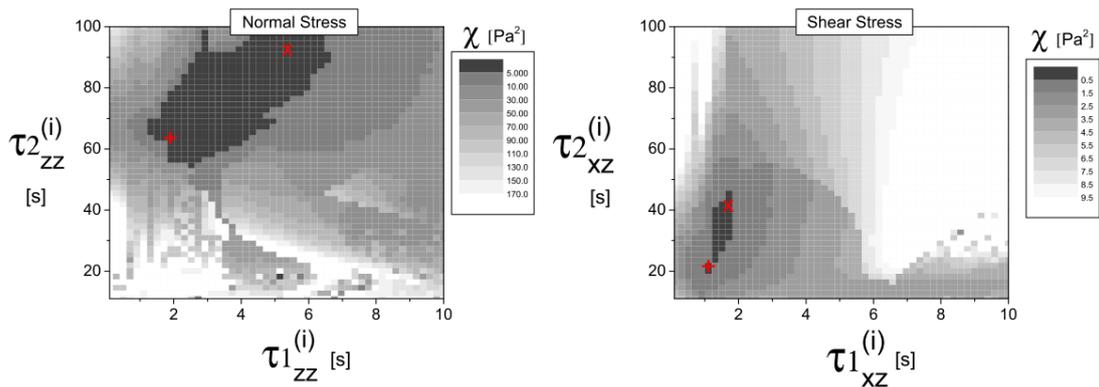
Figure 4-13 雙自然指數函數擬合鬆弛應力曲線

雙自然指數函數擬合鬆弛區。黑色為資料點，紅線代表擬合的函數

$S1 e^{-(t-t_1)/\tau 1} + S2 e^{-(t-t_1)/\tau 2} + R$ 。初始參數為 $S1_{zz}^{(i)} = 40 Pa$ 、 $S2_{zz}^{(i)} = 67 Pa$ 、 $\tau 1_{zz}^{(i)} = 2s$ 、 $\tau 2_{zz}^{(i)} = 63s$ 以及 $R_{zz}^{(i)} = 0.985\sigma_{zz}^{(R)}$ ， $S1_{xz}^{(i)} = 11.45 Pa$ 、 $S2_{xz}^{(i)} = 3.83Pa$ 、 $\tau 1_{xz}^{(i)} = 0.9s$ 、 $\tau 2_{xz}^{(i)} = 19s$ 以及 $R_{xz}^{(i)} = 0.985\sigma_{xz}^{(R)}$ ($\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 見 4-2-2)。圖中實驗參數為 $\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$ 、 $\gamma^{max} = 5.46$ 及 $\Delta_{off} = 120s$ ，此實驗的體積百分率 ϕ 為 0.71，對應的球數為 1600。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/>)

SS3_DbExponentialFitting_Ballnum=1600_Ray20160707a.pdf)



Normal Stress - Fitting Results for Data Point + :

Initial	$S_{1zz}^{(i)}$	$S_{2zz}^{(i)}$	$\tau_{1zz}^{(i)}$	$\tau_{2zz}^{(i)}$	$R_{zz}^{(i)}$
Parameters	40 Pa	67 Pa	1.92s	63.67s	641 Pa
Resulted	S_{1zz}	S_{2zz}	τ_{1zz}	τ_{2zz}	R_{zz}
Parameters	41 Pa	65 Pa	1.37s	63.67s	643 Pa

Shear Stress - Fitting Results for Data Point + :

Initial	$S_{1xz}^{(i)}$	$S_{2xz}^{(i)}$	$\tau_{1xz}^{(i)}$	$\tau_{2xz}^{(i)}$	$R_{xz}^{(i)}$
Parameters	11.45 Pa	3.83 Pa	1.1s	21.9s	22.25 Pa
Resulted	S_{1xz}	S_{2xz}	τ_{1xz}	τ_{2xz}	R_{xz}
Parameters	10.39 Pa	3.32 Pa	1.03s	21.89	20.40 Pa

Normal Stress - Fitting Results for Data Point x :

Initial	$S_{1zz}^{(i)}$	$S_{2zz}^{(i)}$	$\tau_{1zz}^{(i)}$	$\tau_{2zz}^{(i)}$	$R_{zz}^{(i)}$
Parameters	40 Pa	67 Pa	5.35s	92.73s	641 Pa
Resulted	S_{1zz}	S_{2zz}	τ_{1zz}	τ_{2zz}	R_{zz}
Parameters	29 = Pa	68 Pa	5.99s	92.73s	633 Pa

Shear Stress - Fitting Results for Data Point x :

Initial	$S_{1xz}^{(i)}$	$S_{2xz}^{(i)}$	$\tau_{1xz}^{(i)}$	$\tau_{2xz}^{(i)}$	$R_{xz}^{(i)}$
Parameters	11.45 Pa	3.83 Pa	1.72s	41.88s	22.25 Pa
Resulted	S_{1xz}	S_{2xz}	τ_{1xz}	τ_{2xz}	R_{xz}
Parameters	9.69 Pa	2.73 Pa	1.92s	41.89	20.15 Pa

Figure 4-14 調始參數看雙自然指數函數擬合方差

將 Figure 4-13 中的資料，把 $\tau_{1zz}^{(i)}$ 與 $\tau_{1xz}^{(i)}$ 從 0.1s 到 10s 等間隔的取 50 個點，以及 $\tau_{2zz}^{(i)}$ 與 $\tau_{2xz}^{(i)}$ 從 11s 到 100s 也等間隔的取 50 個點，在其他的初始參數維持跟 4-13 一樣的情況下，以這 2500 個初始參數組合分別作雙自然指數函數的擬合後的方差。我從圖中選兩個資料點(+、x)作為範例，將其擬合的初始值與結果列在圖片下方。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/SS3_GridSearch_DbExponentialFitting_Ray20160711b.pdf)

這樣的現象意味著對此擬合來說，擬合的演算法進行疊代尋找極小值的時候，經常會遇到區域極小值(Local Minima)，使擬合的結果不是在真正的全域極小值(Global Minima)上。這樣的限制除了讓擬合的工作難以進行以外，也會使得擬合的結果有人工性：選擇不同的參數得到不同的結果。由於上述的原因，雙自然指數函數擬合出來的時間尺度的可信度有限，但是雙自然指數衰減在現象上的確捕捉到了應力鬆弛過程包含兩個時間尺度的定性特徵。

4-4 定轉速的穩態量測

在 4-1 到 4-3 中，我研究在所謂 Seesaw 運動模式底下，也就是兩次方向相反的轉動與停止，材料從流動到靜止的行為。在本節中，我進行穩態(steady state)量測實驗。其中，上蓋如 2-3-2 所述，已一個固定的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 往單方向旋轉至少 9 圈以上，對應到的剪應變大小皆超過 100，並且將整個過程中的兩個應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ 的值對時間取平均，分別得到 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(0)}$ ，作為材料的穩態應力值。

4-4-1 定轉速的穩態量測結果

而幾個較低的 $\phi(0.27-0.50)$ 時，材料的隨著剪切速率增加，剪切方向的穩態應力 $\sigma_{xz}^{(0)}$ 的增加率維持恆定。而重力方向的穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(0)}$ ，在最小的幾個 ϕ ，甚至出現了負值的情況，也就是外缸受一個與重力方向相反，被往上抬起的力。這些現象十分展現了材料流體的特性，而這樣的轉變與 4-2-3 以及附錄-C 中，對於材料在較低 ϕ 會開始被流體性質主宰的解釋十分一致，尤其注意到轉變的分野點一樣是在 ϕ 在 0.5-0.53 之間。

如 Figure 4-15，我在相當大的 ϕ 的範圍中，進行了一系列的穩態量測實驗。可以看到，在兩個較高 ϕ 的情況(0.62, 0.71)，對於兩個應力分量 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(0)}$ ，在 $\dot{\gamma}$ 大約 1s^{-1} 前，可以觀察到剪應力的增加率皆呈現遞減的現象，即剪切稀化(Shear Thinning)的現象，而在 $\dot{\gamma}$ 超過 1s^{-1} 後，剪應力都呈現線性增加的趨勢。我以 $\sigma_{xz}^{(0)}/\dot{\gamma}$ 作為材料的黏度特徵值，畫在 Figure 4-15 的最下面一欄。可以看到在 ϕ 到 0.5 以上，材料開始有了明顯的剪切稀化的現象。

在穩態量測中，外加剪切速率 $\dot{\gamma}$ 代表系統施以材料一個時間尺度為 $1/\dot{\gamma}$ 的轉動，而應力增加率在 1s^{-1} 前後明顯的變化，意味著 1s 對關鍵的動態時間尺度的轉換點。在 4-3 中，我們研究鬆弛過程得到觀察到的前段快速鬆弛過程中，其時間長度也在 1s 附近，這兩者時間尺度相似相似性的背後，是否來自於

材料的更基本的機制，是個有趣且有待研究的問題。

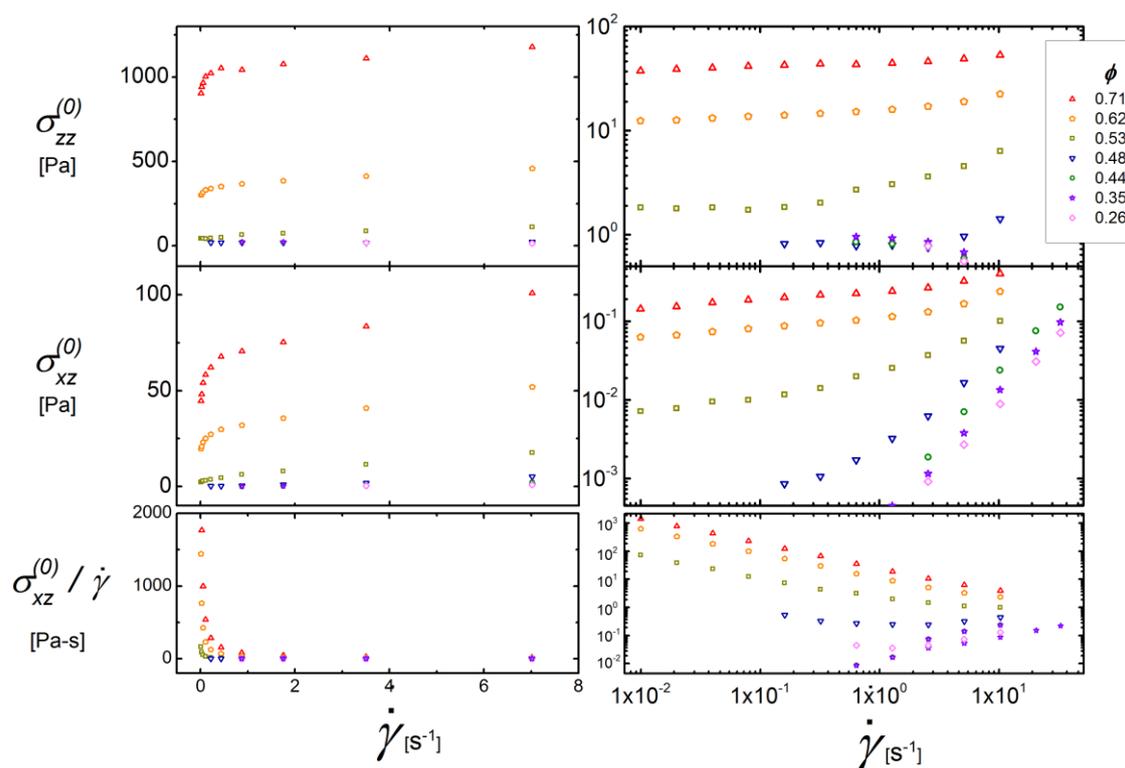


Figure 4-15 定速轉動的實驗結果

以單一方向定轉速的穩態量測實驗。實驗包含相當大範圍的 ϕ (0.26-0.71)。每一個資料點都至少施以 100 以上的剪應變，將兩個應力分量對時間取其平均而得 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 與 $\sigma_{xz}^{(0)}$ ，分別畫在線性(左半圖)以及對數軸(右半圖)上。對數軸的資料包含較低的幾個體積百分率 $\phi=0.26, 0.35$ 與 0.44 下，更大的剪切速率的資料。圖表中的體積百分率對應的使用球數為 600、800、1000、1100、1200、1400 與 1600。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_201510DC_graphs_Ray21050711e.pdf)

4-4-2 因實驗過程造成的穩態應力值誤差

在實驗的過程中我發現，如果鬆開上邊界重新固定，再進行實驗。對於同一個的 ϕ 與同一個的 $\dot{\gamma}$ ，在重新固定上邊界之後，其重力方向應力分量的穩態值 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 會有顯著的不同。如 Figure 4-16，每一筆資料代表著重新固定一次上邊界，可以看到資料之間不一致的全距大約是 25pa，此不一致產生的原因尚不明

確。而剪切方向的穩態值 $\sigma_{xz}^{(0)}$ 則大致一致。

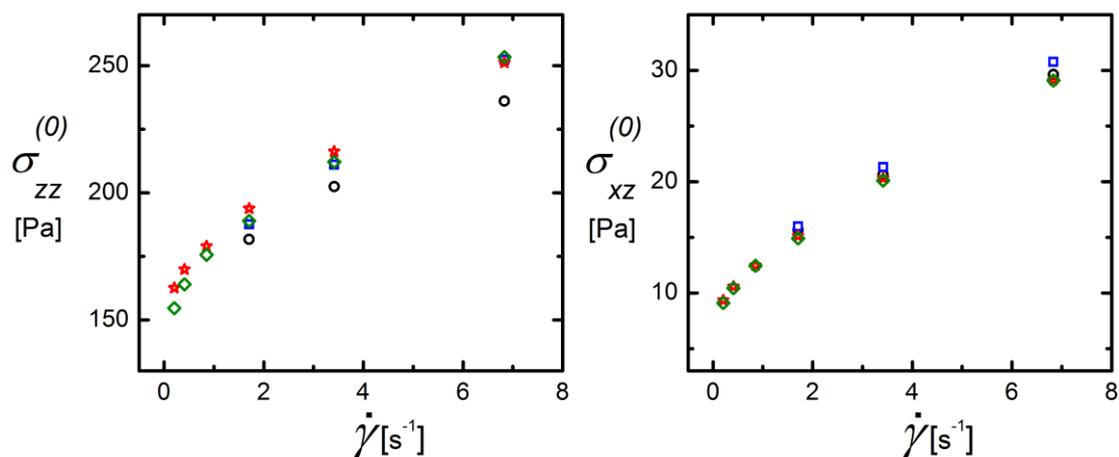


Figure 4-16 重新固定上邊界對於穩態應力值的影響

重新固定上邊界對於穩態應力值的影響。反覆鬆開與重新固定上邊界，對同樣的實驗參數進行穩態量測。圖中實驗的 ϕ 為 0.57，對應的球數為 1350。

([http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_Effect_of_Re-Open_Boundaries_\[SS3_201502-03\]_Ray21060711c.pdf](http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/MasterThesis_SS3_Effect_of_Re-Open_Boundaries_[SS3_201502-03]_Ray21060711c.pdf))

接著，為了檢查了數次穩態實驗之間，在不重新固定上邊界的情況，進行的順序對穩態應力值有無影響，透過程式排程三種不同的實驗進行順序，分別是

- (a) Alternating：第一個實驗為所有實驗中最快剪切速率的實驗，接著進行最慢的實驗；接著進行次快的，再來是次慢轉速，如此交錯進行。
- (b) Descending：第一個實驗為所有實驗中最快剪切速率，接著是次快的，後面就依照速率遞減的順序進行實驗。
- (c) Ascending：第一個實驗為所有實驗中最慢的剪切速率，接著是次慢的，後面就依照速率遞增的順序進行實驗

結果如 Figure 4-17，發現在 ϕ 大過 0.53 的時候，不同的進行順序之間才出現明顯的不一致。在 ϕ 是 0.53 的附近，不一致的情況已經不明顯。

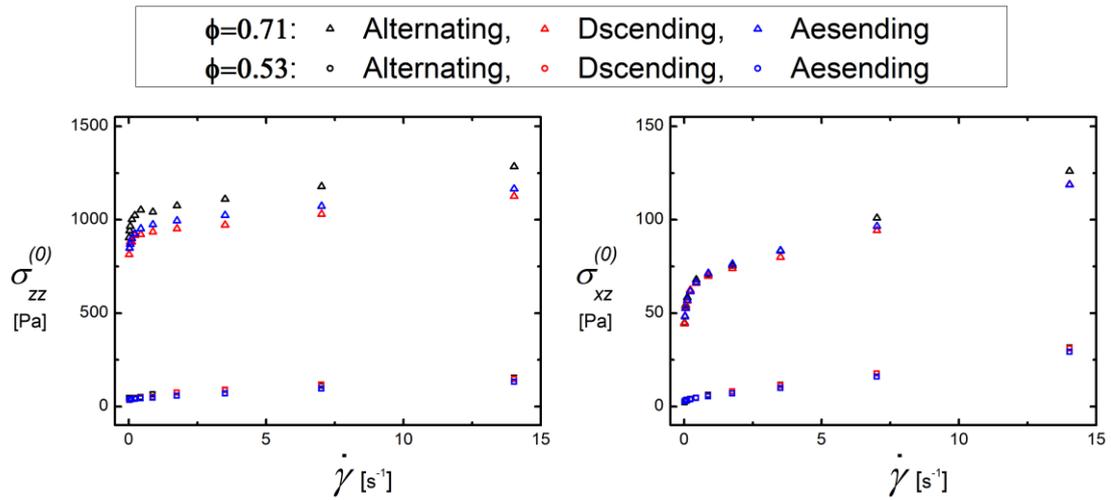


Figure 4-17 實驗進行順序對定轉速實驗結果

選用兩個不同的 ϕ ，分別是 0.53 與 0.71，各自都分別進行同樣的實驗。實驗包含三組：第一組是由最快—最慢—次快的交錯順序進行實驗 (Alternating)；第二組後面依照速率遞減的順序進行實驗 (Descending)，第三組則依照速率遞增的順序進行實驗 (Ascending)。此體積百分率對應的球數為 1200 與 1600。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jetsai/Ray2016/Chap4/>

MasterThesis_SS3_201510DC_Sequences_Ray21060711c.pdf)

4-4-3 穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(0)}$ 與擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 的比較

我把 4-4-1 中量測的穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(0)}$ 與 4-2 中所研究的擬穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 相比較。就 4-2-3 中對於剪應變振幅影響的研究，擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 應已達到定轉速流動區間的穩態，而本節中的穩態應力值，也同樣是在固定剪切速率下，歷經足夠長的應變過程下取平均而得，兩者之間的差別僅是中途有無歷經反方向的旋轉。

從 Figure 4-18 可以看出，兩者之間有著顯著的差距。與擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 在實驗範圍內，總是比同樣 ϕ 的穩態量測還要低。其差距隨著 ϕ 的減小趨於一致。目前還不了解此不一致產生的原因。

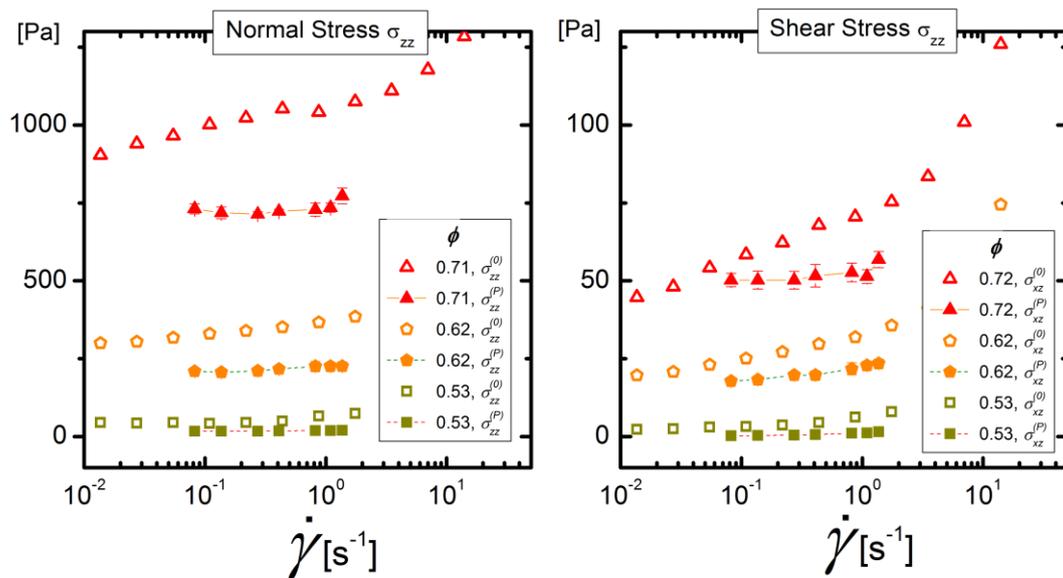


Figure 4-18 穩態應力值與擬穩態應力的比較

將穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(0)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(0)}$ 與 4-2 中所研究的擬穩態應力值 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 相比較。圖中空心的資料是穩態應力值，實心的資料是擬穩態應力值。三個體積百分率對應的球數由低至高分別是 1200、1400 與 1600。

(<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Chap4/>

MasterThesis_SS3__TorqueS_vs_DC_graphs_Ray20160612b.pdf)

4-5 小結

在 Seesaw 轉動模式之下研究的是材料從流動態到準靜止態的應力反應，尤其是準靜止態中材料內部的殘餘應力。我們以擬穩態應力 $\sigma_{zz}^{(P)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(P)}$ 與殘餘應力 $\sigma_{zz}^{(R)}$ 、 $\sigma_{xz}^{(R)}$ 兩個特徵量來看應力反應隨著實驗參數變化的改變。十分有趣地，殘餘應力並沒有隨著轉動速率有明顯的增減，也就是流動態時外加的擬穩態應力大小，對於準靜止態中能夠留下的內部應力的影響不大。反而是隨著系統體積百分率的減少，即使在顆粒之間仍有相當程度的接觸($\phi \cong 0.53$)時，殘餘應力很快降到系統量測精度以下。

除此之外在抽掉間隙液體的情況下，仍然量測到殘餘應力的現象。這可以說明，殘餘應力是一種透過靜止態時材料堆積「儲存」外部施加應力的效應，而儲存的應力量主要受最後的排列堆積的情形影響，因此對系統的體積百分率十分敏感，而對流動態時顆粒的速率以及受擠壓的程度不敏感。另一個證據

是，我們也觀察了在鬆弛過程中材料內部的影像，得到類似的結論：在 ϕ 來到 0.53 附近，軟顆粒之間的接觸情形已經有明顯的轉換，這部分的研究請參考附錄 C。此外，在大振幅簡諧轉動的實驗中也觀察到，其應力反應系統在類似的體積百分率區間也有顯著的變化，請參考附錄 D。

接著，我們研究了鬆弛過程中應力反應變化，並且試圖以自然指數衰減來描述應力反應時間尺度，但在擬合上面臨了困難。但是單自然指數衰減擬合的不成功，可能暗示了即使只是鬆弛的過程最初的 100s，也涉及了至少一快一慢兩個時間尺度，快的約一秒，慢的則約數十秒，除此之外，在長時間的殘餘應力量測之中顯示，至少在重力方向的應力，系統可能還有第三個，以數個小時長的時間尺度鬆弛。

在穩態模式量測中，看到在體積百分率足夠大，也就是顆粒之間接觸地效應逐漸扮演主要角色的情況下，系統在外加剪切速率在 1s^{-1} 附近，系統的應力隨著剪切速率變化的趨勢有明顯的改變。外加剪切速率 1s^{-1} 代表系統施以材料一個時間尺度為 1s 的轉動，這與前述 Seesaw 模式下鬆弛過程中比較快的時間尺度接近，但這背後的物理原因仍須進一步的研究。

Chapter 5 結論與討論

在 Chapter 2 中，說明了自製流變儀的設計。在力訊號的量測上，我們透過鋼珠固定圓缸，以鋼珠的滾動來獨立地量測力矩與正向力，調查了系統量測的精度以及可靠性。在邊界的設計中，我們試圖將圓缸的邊界設計為雙錐造型，使在圓缸中的剪切速率處處相等，但為了有效驅動凝膠球，最後將錐形邊界打造成了齒盤狀，形成特殊的近似雙錐造型。在 Chapter 3 中，說明如何配置密度匹配的溶液，以及試圖透過實驗調查所購買的凝膠球的性質，包含其壓縮應力反應、體積大小以及體積隨時間的變化。

回顧整個系統架設的過程，我們為了同時達成密度匹配與尚可的折射率匹配，選擇了凝膠球做為材料。由於實驗中使用凝膠球的直徑約為 1cm——這已是目前能取得的最小尺寸的凝膠球，所以自製流變儀的大小比起商用流變儀大上許多，這是馬達轉動慣性上造成的機械限制的原因。在胡恩德博士實驗室的協助之下，我們初步的掌握使用內建光學尺的步進馬達的技術。有限的驅動馬達技術使得早期試圖進行的大振幅簡諧轉動並不成功，其他的轉動模式也受限於馬達技術，相當程度的壓縮了實驗可進行的參數範圍。

以自製流變儀取得一些凝膠球懸浮液流變學量測的初步成果，簡短的總結 Chapter 4 中的研究，觀察了凝膠球懸浮液從流動到準靜止態的應力變化，並量測其穩態值，發現：

- (1) 殘餘應力是材料堆積排列造成的效應，主要被系統體積百分率影響，而不明顯隨著流動態時外加的擬穩態應力大小改變。
- (2) 鬆弛過程中應力反應變化，可能涉及兩個以上的時間尺度。其中鬆弛開始的最初，應力以 1s 左右的時間快速衰減。
- (3) 在穩態模式量測中，發現材料在外加轉動的時間尺度為 1s 的前後，應力反應隨著外加轉動時間的變化趨勢不同。與(2)之中的時間尺度的關聯有待進一步研究。

(4) 除此之外，我們也鬆弛過程中觀察了材料的內部影像，以及材料在大振幅簡諧轉動下的應力反應。

初步成果之中沒有探討的幾個問題包含，顆粒的硬度以及顆粒之間摩擦力的角色。目前實驗室已經在進行高摩擦力的矽膠球的實驗，也開始各種不同軟硬程度凝膠球的製作，來比較硬度造成的影響。除此之外，我認為，結至目前為止，我們尚未有效發揮材料折射率匹配的性質做影像的觀察，也是一個外來可行的方向。除此之外，未來如果能在馬達驅動的技術上面有所突破，可以相當程度拓展實驗的研究範圍。

參考資料

- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology* (Vol. 3): Elsevier.
- Batchelor, G. (1977). The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 83(01), 97-117.
- Brujić, J., Wang, P., Song, C., Johnson, D. L., Sindt, O., & Makse, H. A. (2005). Granular dynamics in compaction and stress relaxation. *Physical Review Letters*, 95(12), 128001.
- Chen, D. T. N., Wen, Q., Janmey, P. A., Crocker, J. C., & Yodh, A. G. (2010). Rheology of Soft Materials. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1), 301-322. doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-104120
- Coussot, P. (2005). *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment*: John Wiley & Sons.
- De, S. K., Aluru, N., Johnson, B., Crone, W., Beebe, D. J., & Moore, J. (2002). Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: Models, experiments, and simulations. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 11(5), 544-555.
- Doi, Y., Gray, F. M., Buchholz, F. L., Graham, A. T., Striegel, A., Yau, W. W., . . . Archer, R. D. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*.
- Forterre, Y., & Pouliquen, O. (2008). Flows of Dense Granular Media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 40(1), 1-24. doi:10.1146/annurev.fluid.40.111406.102142
- Hartley, R., & Behringer, R. (2003). Logarithmic rate dependence of force networks in sheared granular materials. *Nature*, 421(6926), 928-931.
- Johnson, B., Beebe, D., & Crone, W. (2004). Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices. *Materials Science and Engineering: C*, 24(4), 575-581.
- Kawasaki, T., Coslovich, D., Ikeda, A., & Berthier, L. (2015). Diverging viscosity and soft granular rheology in non-Brownian suspensions. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 91(1), 012203. doi:10.1103/PhysRevE.91.012203
- Lachhab, T., & Weill, C. (1999). Compression of a soft sphere packing. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 9(1), 59-69.
- Liu, A. J., & Nagel, S. R. (1998). Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706), 21-22.

- Liu, A. J., & Nagel, S. R. (2010). The Jamming Transition and the Marginally Jammed Solid. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1), 347-369. doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-104045
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (2012). *Colloidal suspension rheology*: Cambridge University Press.
- MiDi, G. D. R. (2004). On dense granular flows. *Eur Phys J E Soft Matter*, 14(4), 341-365. doi:10.1140/epje/i2003-10153-0
- Mitarai, N., & Nori, F. (2006). Wet granular materials. *Advances in Physics*, 55(1-2), 1-45.
- Mohan, L., Bonnecaze, R. T., & Cloitre, M. (2013). Microscopic origin of internal stresses in jammed soft particle suspensions. *Physical Review Letters*, 111(26), 268301.
- Mohan, L., Cloitre, M., & Bonnecaze, R. T. (2015). Build-up and two-step relaxation of internal stress in jammed suspensions. *Journal of Rheology*, 59(1), 63-84. doi:10.1122/1.4901750
- Mukhopadhyay, S., & Peixinho, J. (2011). Packings of deformable spheres. *Physical review E*, 84(1), 011302.
- O'Hern, C. S., Silbert, L. E., Liu, A. J., & Nagel, S. R. (2003). Jamming at zero temperature and zero applied stress: The epitome of disorder. *Physical review E*, 68(1), 011306.
- Olsson, P. (2015). Relaxation times and rheology in dense athermal suspensions. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 91(6), 062209. doi:10.1103/PhysRevE.91.062209
- Poon, W. C., Weeks, E. R., & Royall, C. P. (2012). On measuring colloidal volume fractions. *Soft Matter*, 8(1), 21-30.
- Puttock, M., & Thwaite, E. (1969). *Elastic compression of spheres and cylinders at point and line contact*: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization Melbourne, VIC, Australia.
- Stickel, J. J., & Powell, R. L. (2005). Fluid Mechanics and Rheology of Dense Suspensions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 37(1), 129-149. doi:10.1146/annurev.fluid.36.050802.122132
- Takigawa, T., Morino, Y., Urayama, K., & Masuda, T. (1996). Poisson's ratio of polyacrylamide (PAAm) gels. *Polymer Gels and Networks*, 4(1), 1-5.
- van der Vaart, K., Rahmani, Y., Zargar, R., Hu, Z., Bonn, D., & Schall, P. (2013). Rheology of concentrated soft and hard-sphere suspensions. *Journal of Rheology*, 57(4), 1195. doi:10.1122/1.4808054

附錄

A. 線上電子資料

本論文的線上電子資料(■)可見於：

<http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/>

電子資料內含正文各章節圖表所使用的 OPJ 與 PDF 檔案，電子資源和擬合所用的程式：

- 章節 2 實驗儀器 [壓克力齒盤]
- 章節 3 材料 [楊氏模量擬合程式][光柎桿刻度讀取程式]
- 章節 4 軟顆粒懸浮液動態性質

引用的參考資料電子檔也依序列出，若是書籍則附上 Google Book 的連結

- 參考資料

除此之外包含下列 A-0 到 A-3 中輔助用的資料，以及附錄 C 中所拍攝的實驗影像。

- 從內部成像觀察鬆弛過程

A-0 2016 年 8 月新版訊號擷取、驅動控制以及資料分析程式

本節中的電子資料包含了在 2016 年 8 月新製作的一版驅動控制以及資料分析程式，包含做 DAQ 訊號擷取與馬達驅動控制的 Labview 程式，以及資料分析用的 IDL 程式。本論文中所使用的分析程式為 A-1 至 A-3 當中所附的電子檔案，而非本節中新一版的程式，特此說明。

A-1 DAQ 訊號擷取與馬達驅動控制

本節中說明實驗裝置如何使用 Labview 透過國家儀器 National Instrument 的 DAQ6229 擷取荷重元的電壓訊號，以及同樣透過 Labview

操作 Arcus 公司的 AXE 型號的控制器驅動馬達。

A-1-1 電壓訊號擷取說明

電子資料的說明文件包含：

- 電壓訊號讀取的硬體設備的說明文件
(Hardware_of_SS3_Force_Measurement.pdf)
- National Instrument 的 DAQ6229 的概要說明
(NI_USB6229_User_Guide.pdf)

此外也附上其他的電子檔案如下：

- DAQ6229 的使用手冊
(NIDAQ6229spec.pdf)
- 包含上述說明的原始簡報檔
(Appendix_Daq_and_Data_Aquacition_Ray2016810c.pptx)

A-1-2 馬達控制概要

電子資料的說明文件包含：

- 馬達驅動系統的硬體的線路說明
(Hardware_of_Ezi_Servo_60L_A_Motor.pdf)
- 馬達驅動系統的軟體控制的概觀說明
(Software_of_Ezi_Servo_Series_Overview.pdf)
- Sinusoidal 實驗的馬達控制方法
(SS3_Labview_VIs_Sinusoidal_Motor_Control.pdf)
- 定速轉動與 Seesaw 實驗的馬達控制方法
(Methods_of_DC_and_Seasaw_Motor_Motion_Control.pdf)

此外也附上其他的電子檔案如下：

- Ez-servo 60L 馬達的使用手冊
(Manual_Ezi-Servo-st_EN_from_Fastech.pdf)
- Arcus- Axe 控制器使用手冊
(Arcus_Ace-Sxe_Manual_rev_1.22.pdf)
- Arcus 提供的手動控制 GUI 與驅動程式
- 馬達硬體的懶人包
(EziServoMotor_ArcusController_Connection.pdf)
- 上述說明文件的原始簡報檔:

(Appendix_Motor_Control_Overview_Ray20160810c.pptx)

(Appendix_Motor_Hardware_Connection_Ray20160810c.pptx)

A-1-3 Labview 程式的使用說明

電子資料的說明文件包含：

- 使用的 Labview 程式概觀與程式版本說明
(On_Versions_of_Labview_Programs.pdf)
- 定速轉動的馬達控制程式說明
(Control_in_DC_Exp.pdf)
- Seesaw 實驗的馬達控制程式說明
(Control_in_Seasaw_Exp.pdf)
- Sinusoidal 的馬達控制程式說明
(Control_in_Sinusoidal_Exp.pdf)

此外也附上其他的電子檔案如下：

- 實驗中使用的 Labview 程式
- 上述說明文件的原始簡報檔：
(Appendix_Motor_Control_Overview_Ray20160810c.pptx)

A-2 實驗資料處理流程

本節中說明如何使用處理資料的 IDL 程式，以及程式輸出的檔案格式。

在 A-2-1 中將說明如何從擷取下來的電壓資料轉換成力訊號。另外，A-2-2 中會說明如何進行在 Chapter 4 中所需要使用的相平均處理。

A-2-1 電壓資料轉換成力訊號的處理流程

電子資料的說明文件包含：

- 檔案格式說明
(RawData_Format.pdf)
- 訊號換算所使用的參數
(Table_of_Raw_Data_Conversion_Factors.pdf)
- 合併力訊號與馬達訊號的處理流程
(Raw_Data_Process_Procedure.pdf)
- 一個處理 Raw Data 的範例

(Raw_Data_Processing_Example.pdf)

此外也附上其他的電子檔案如下：

- 處理流程中所使用的 IDL 程式
- 說明文件的原始簡報檔:
(Appendix_Daq_Signal_Processing_Ray20160810c.pptx)

A-2-2 相平均(Phase-Averaging)處理流程

電子資料的說明文件包含：

- 輸入與輸出的檔案格式說明
(PhaseAV_FileIO_Format.pdf)
- 相平均的計算方法與程式說明
(PhaseAV_Method_and_IDL_Programs_Summary.pdf)
- 相平均的處理流程
(PhaseAV_Procedure.pdf)
- 一個相平均的處理範例
(PhaseAV_Processing_Example.pdf)

此外也附上其他的電子檔案如下：

- 處理流程中所使用的 IDL 程式
- 說明文件的原始簡報檔:
(Appendix_PhaseAV_Processing_Ray2016 0810d.pptx)

A-3 密度匹配與 PVP 溶液配置操作手冊

本節包含一個文件說明具體的密度匹配的操作步驟如下：

- PVP 溶液配製流程的說明文件
(Appendix_D_Preparation_of_PVPSolution.pdf)
- 說明文件的原始簡報檔:
(Appendix_D_Preparation_of_PVPSolution_ray20160701.pptx)

B. 上下邊界的固定與系統體積

利用長度差距為 1mm 的 L 型鋁件來固定整個系統的體積(如 Figure Appx-1 a, b)。先讓系統的上邊界與轉軸軸承之間夾住一個長度為 93mm 的鋁件，以這

個狀態鎖死上邊界，所以此時上邊界距轉軸軸承的距離被固定。之後，調整系統下錐的高度，使下錐的頂端與上錐的底端緊密接觸後固定下邊界。接著鬆開上邊界，並改夾以長度為 92mm 的鋁件後固定，此時則可確定上下錐之間的間距，為兩次上邊界距離轉軸軸承的距離差，也就是 1mm。

此外也在此附註，早期的本實驗計畫使用的圓缸已在 2015/10/09 號破碎，本研究中的資料都是以 2-1-3 中 1565ml 的新圓缸為主。僅有 4-1-1 與 4-1-2、4-4-2 的 Figure 4-16 以及附錄 D 中的實驗資料是以舊的圓缸進行。此舊圓缸以排水法測定體積為 $1624\text{ml} \pm 50\text{ml}$ ，這些實驗資料都以此體積計算體積百分率。

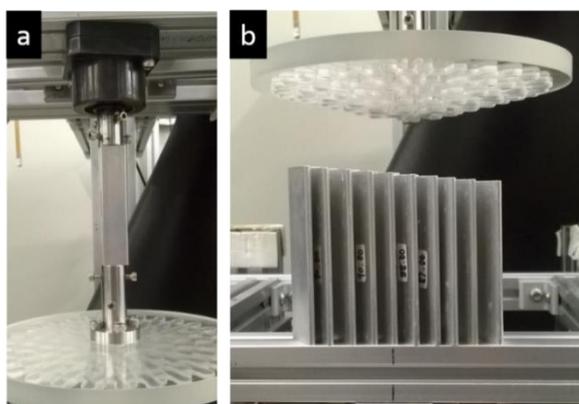


Figure Appx-1 雙錐邊界固定方法的照片

(a) 上邊界夾住 L 型鋁件的範例照片

(b) 數個長度差距為 1mm 的 L 型鋁件的的照片

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-B/Appendix_Appx-1.pptx)

C. 其他實驗成果：從內部成像觀察鬆弛過程

我們也利用光學方法，前面短約 1s 的快速鬆馳的時間內，懸浮液內部的情形。由於 PVP 溶液與凝膠球的折射率大致上是匹配的，因此若將凝膠球以螢光劑染色，引入一道雷射頁面，則被雷射光頁照到的凝膠球成象可以直接從材料外部攝影取得。使用的螢光染劑是 Nile Blue A，以約 1mm 厚的 635nm 紅光雷射頁面在水平方向上切過系統中央，而攝影機從實驗裝置的下方進行拍攝，見 Figure Appx-2。並且在攝影機的前方擺上一個 656nm 的帶通濾光片(Band-pass Filter)，以排除凝膠球螢光以外的光源，這部分的研究感謝實驗室助理費翔霆與同學黃柏嘉幫忙進行實驗與後面的數據分析。利用 Labview 程式，透過 DAQ 控制攝影機，在每個週期之中拍攝兩段長度為 2 秒的影片：從兩次馬達停止之前 0.4s 開始，也就是兩個鬆弛區間 $[t_1, t_2]$ 、 $[t_3, t_0]$ 的 0.4s 前，接著以 50fps 拍攝總共 2s，範例影像可在附錄的電子資源上找到。

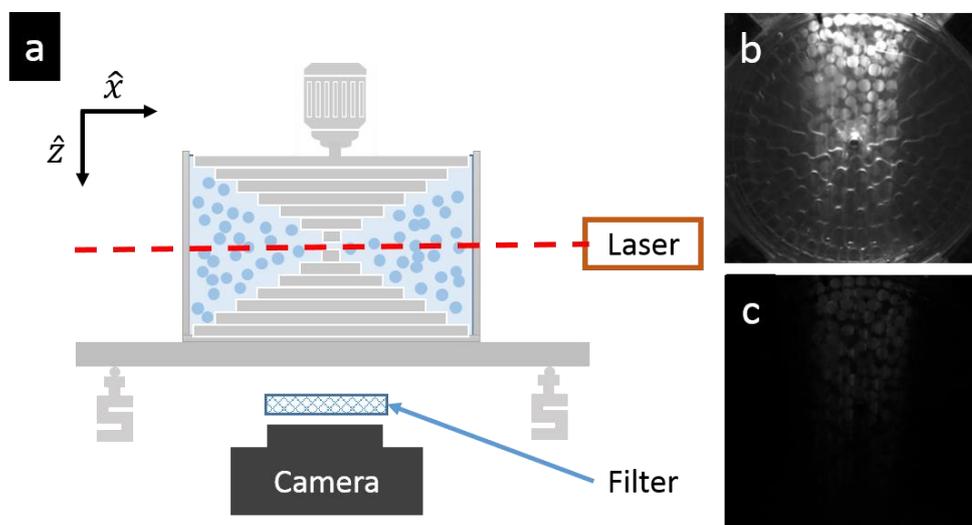


Figure Appx-2 透過螢光染劑觀察材料內部的實驗示意圖

透過螢光染劑觀察材料內部(a)實驗架設的示意圖，引入一道水平 1mm 厚的 635nm 紅光雷射光頁，凝膠球發出的螢光，通過 656nm 的帶通濾光片，被下方的攝影機接受 (b) 沒有使用帶通濾光片時攝影機拍攝到的成像，可見到許多外部光源的干擾 (c) 放上濾光片時攝影機的成像，可清楚觀察到微弱的凝膠球螢光。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-C/Appendix_Lase_Image_Graphs.pptx)

將實驗結果以總亮度，即成像中每個像素亮度的加總，來量化凝膠球的移動情形。如同 4-3-1 中的方法，先將數個週期的成像進行相平均，接著計算相平均後相片的總亮度，並扣去鬆弛過程中最後一張照片的總亮度。見 Figure Appx-3，對於比較高 ϕ (如 0.62 與 0.71)，不同轉動速率下，總亮度衰減的趨勢，開始鬆弛後約 0.4 後的過程就十分接近，以一個大約 1s 得時間尺度半衰。

但是在更小的 $\phi=0.54$ ，對不同轉速的反應就有顯著的不同。在高轉速 ($\dot{\gamma}^{(on)} = 0.137s^{-1}$) 的鬆弛過程，較接近 $\phi=0.62, 0.71$ 的情形，先是較快的衰減，很快的進入 1s 的半衰期。但是在低轉速的時候，凝膠球很快的就達到準靜態，停止移動，之後凝膠球並無明顯的移動，而影像總亮度變化的趨勢也十分緩慢。此實驗結果與 4-2-3 中關於 ϕ 對材料的影響觀察一致。可以說明在 ϕ 來到 0.54 附近，軟顆粒之間的接觸情形已經有明顯的轉換。

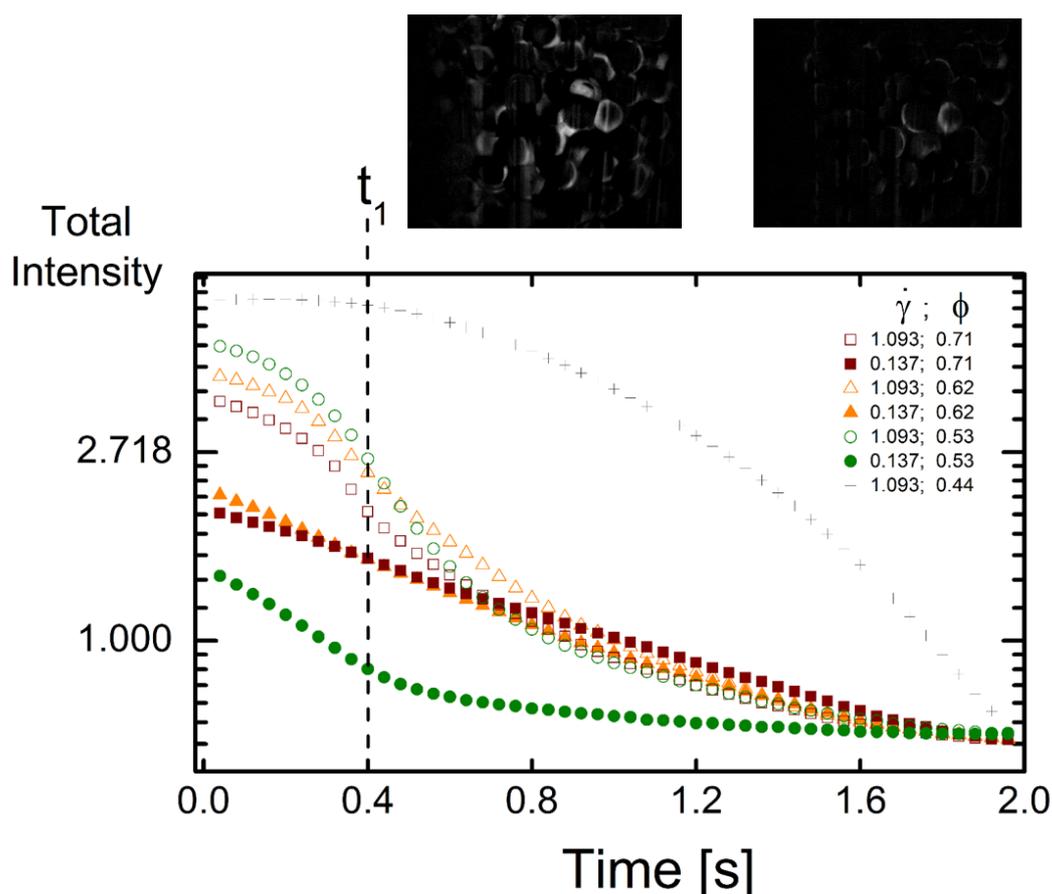


Figure Appx-3 鬆弛區間影像亮度隨時間變化

鬆弛區間影像亮度隨時間變化。總亮度是成像中每個像素亮度的加總，並且將數個週期的成像進行相平均後，扣掉鬆弛過程中最後一張照片的總亮

度。實驗使用的 $\gamma^{\max} = 5.46$ ， $\Delta_{\text{Off}} = 30\text{s}$ 。四個不同的體積百分率對應的球數為 1000、1200、1400 與 1600。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-C/MasterThesis_SS3_image_decay_phaseAV_Ray20160612c.pdf)

D. 其他實驗成果：大振幅簡諧轉動實驗(LAOS)

早期我們曾經進行一些大振幅簡諧轉動(LAOS)的實驗，將其結果將簡述在此節之中。如同 2-3-3 中所描述，LAOS 是馬達角位移為時間的正弦函數， $\theta(t) = \theta_0 \sin 2\pi ft$ ，LAOS 實驗是固定一個轉速的振幅 $\Omega_0 = 2\theta_0\pi f$ ，改變不同的頻率來調整實驗的振幅，且注意到 2-3-3 中提到的平均角位置會隨著時間遞增的問題。

我們同樣以 2-1-4 中的轉換參數，將 $\theta(t)$ 轉換成對應的剪應變 $\gamma(t)$ ，馬達的角速度 $\Omega(t)$ 轉換成對應的剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$ 。也就是 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin 2\pi ft$ ，而剪切速率的振幅為 $2\gamma_0\pi f$ 。

LAOS 實驗可以分為兩類，第一類我們把它稱之為 A 類，其剪切速率的振幅 $2\gamma_0\pi f$ 固定為 2.25Hz，並改變不同頻率來調整實驗的剪應變振幅。A 類實驗中的頻率大約在 0.1–2 Hz，也就是剪應變振幅差不多在 1 左右。

另外一類，我們把它稱為 B 類實驗，則同樣固定一個剪切速率的振幅 $2\gamma_0\pi f$ 為 1.13Hz，但所使用的頻率則非常小，約 1–5 mHz，其對應的剪應變振幅為 200-1000，也就是觀察的時間尺度十分長的實驗。

D-1 A 類實驗實驗結果

A 類實驗其剪切速率的振幅 $2\gamma_0\pi f$ 固定為 2.25Hz，並改變不同頻率來調整實驗的剪應變振幅。我們將 A 類實驗量到水平應力分量 $\sigma_{xz}(t)$ 對 $\gamma(t)$ 與 $\dot{\gamma}(t)$ 分別作圖，見圖 Appx-4，這類應力對應變的作圖也稱為利薩如圖形 (Lissajous figure)。

由於實驗是固定一個振幅，所以圖 Appx-4 中不同頻率的資料對應到不同的剪應變振幅 γ_0 。觀察左圖，可以看出實驗隨著頻率的降低，也就是 γ_0 的增高，其 $\sigma_{xz}(t)$ 對 $\gamma(t)$ 圖型呈現的圓圈型會逐漸「打開」，並且在 0.275 Hz (對應到剪應變振幅 $\gamma_0 = 1.3$) 附近，開始達到最大的剪應力值，之後即使剪應

變振幅在增大，其最大應力值不在顯著增加，此現象有點類似於 Chapter 4 中提及的擬穩態應力。

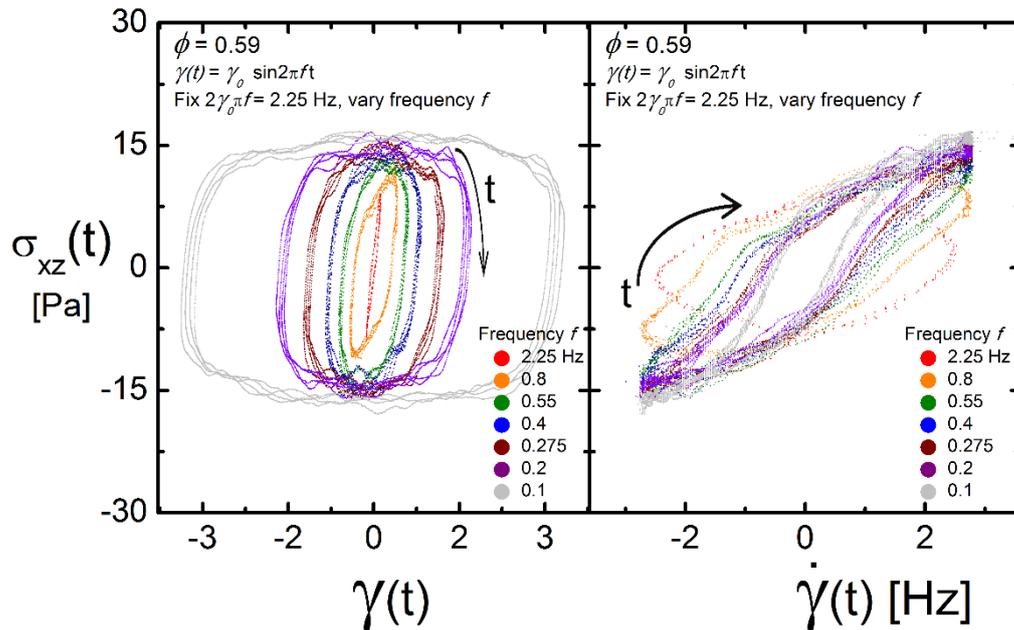


Figure Appx-4 A 類實驗的利薩如圖形

A 類實驗中數個不同頻率的資料的圖中的利薩如圖形，每個頻率的實驗資料包含 4 個週期。左圖為 $\sigma_{xz}(t)$ 對 $\gamma(t)$ 作圖，右圖為 $\sigma_{xz}(t)$ 對 $\dot{\gamma}(t)$ 作圖。圖中的箭頭標明實驗資料隨著時間進行的方向為順時鐘方向。實驗資料的體積百分率 ϕ 為 0.59，對應球數為 1400 顆。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-D/MasterThesis_SS3_Sinusoidal_A1plot_Ray201608016a.pdf)

接著定義兩個參數來量化利薩如圖形隨著 γ_0 的改變，如 Figure Appx-5。我們把利薩如圖形中 $\sigma_{xz}(t)$ 與 $\gamma=0$ 的兩個交點作為截距，並將兩個節距相減，得到截距差值(Intercept Difference)，用以觀察應力的利薩如圖形隨著 γ_0 增加的趨勢。此外，我們也計算一個週期中，整個利薩如圖形底下的截面積，將其除上該週期中，由振幅以及最大的應力定義的方型面積，對實驗所有週期取平均，令其比值為耗散面積比(Dissipation Area Ratio)。概念上，由振幅以及最大的應力定義的方型面積類似系統在該振幅底下可產生的最大耗散，因此該面積比意味著系統的某種耗散效率。

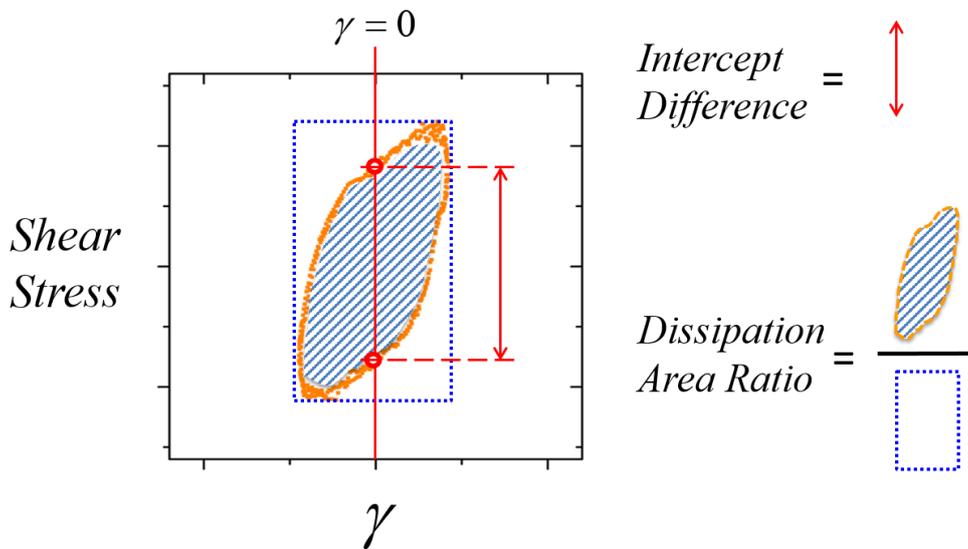


Figure Appx-5 A類實驗的截距差值與耗散面積比定義

截距差值(Intercept Difference)與耗散面積比(Dissipation Area Ratio)的說明詳見內文。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-D/AppendixD_Appx-5/Appx-5.pptx)

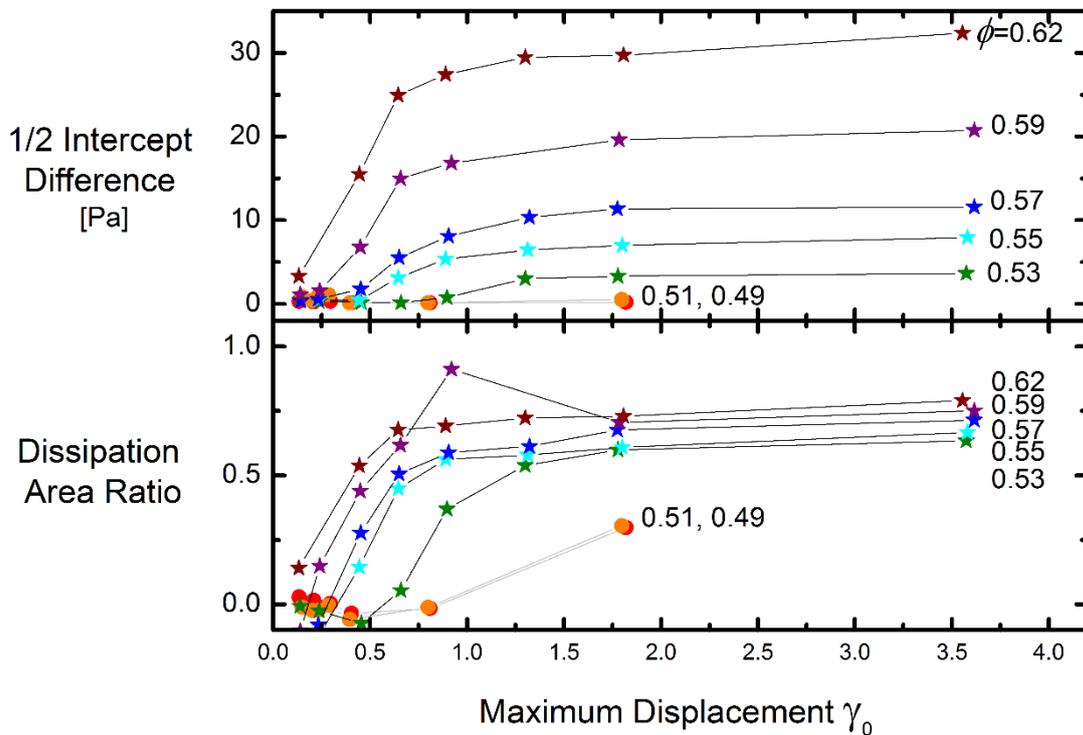


Figure Appx-6 A類實驗的截距差值與耗散面積比隨振幅的變化

A類實驗中數個不同體積百分率，將不同頻率實驗對應的剪應變振幅 γ_0 對其截距差值(上圖)與耗散面積比(下圖)作圖。實驗資料的數個體積百分率對應球數分別為 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 顆。

截距差值與耗散面積比隨振幅 γ_0 的變化如 Figure Appx-6 所示，從圖中我們觀察到，對於兩個比較高的體積百分率(0.62, 0.59)，隨著 γ_0 的增加，當 γ_0 到了 0.7 左右，系統的截距差值與耗散面積比都會逐漸的趨於一個定值。其中耗散面積比會來到 0.75 左右。體積百分率次低(0.57, 0.55, 0.53)的幾組實驗，其截距差值與耗散面積比也會逐漸飽和，只是開始接近飽和的 γ_0 比較大。而最低體積百分率的兩組(0.51, 0.49) 在實驗範圍內，其截距差值沒有明顯的增加，並且耗散面積比只有當 γ_0 來到 0.75 才剛開始明顯增長。

D-2 B 類實驗實驗結果

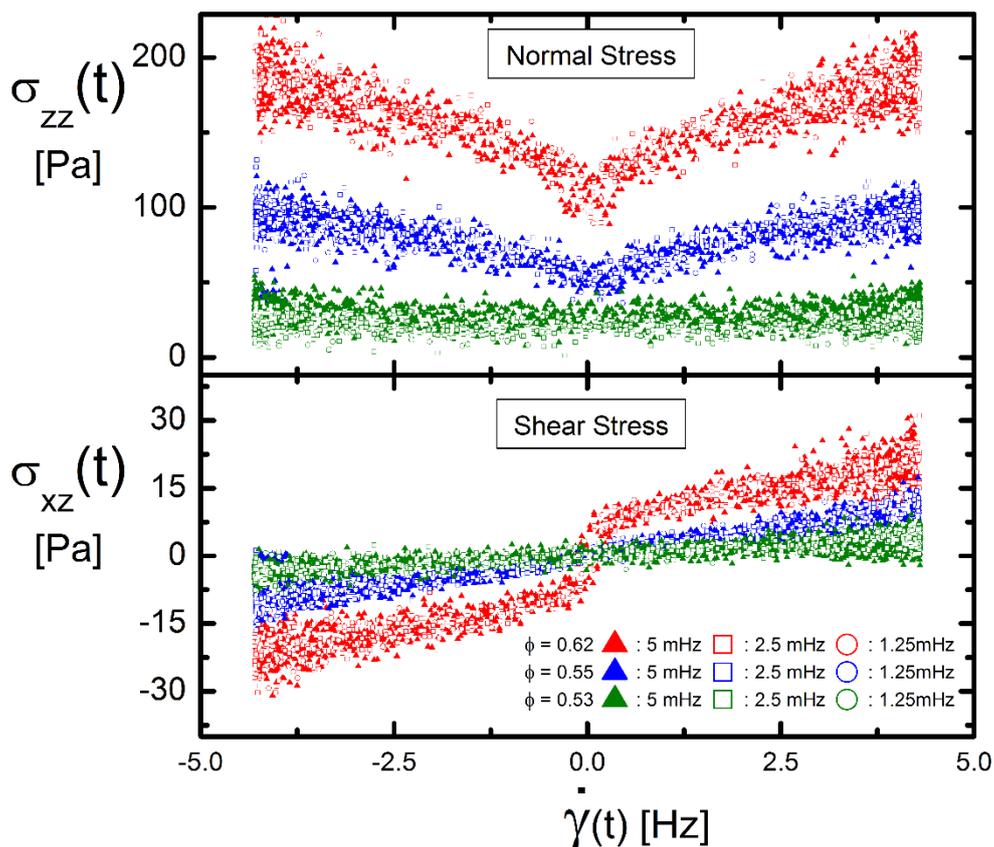


Figure Appx-7 B 類實驗的利薩如圖形(僅對剪切速率作圖)

B 類實驗中三個不同體積百分率的資料，應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ (上圖) 與 $\sigma_{xz}(t)$ (下圖) 對 $\dot{\gamma}(t)$ 作圖，每個體積百分率的實驗資料還包含三個不同頻率的資料，而每個頻率的資料都包含 1 個週期。三個體積百分率對應的球數為 1250, 1350, 1450。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-D/MasterThesis_SS3_Sinusoidal_B1plot_Ray201608016a.pdf)

B類為頻率極低的實驗。同樣固定一個剪切速率的振幅 $2\gamma_0\pi f = 1.13\text{Hz}$ ，但所使用的頻率則非常小，約 1–5 mHz，也就是觀察的時間尺度十分長的實驗，其對應的剪應變振幅為 200-1000。

我們將 B 類實驗量到的兩個應力分量 $\sigma_{zz}(t)$ 與 $\sigma_{xz}(t)$ ，對 $\dot{\gamma}(t)$ 作圖，如 Figure Appx-7。圖中包含三個不同體積百分率的資料，每個體積百分率都各自包含三個不同頻率的資料。我們可以看到，對於 B 類這種極緩慢的實驗，不同頻率的資料之間十分吻合，也就是說來到 5 mHz 以下，系統已經對頻率不敏感，系統的應力反應大小，僅被該時刻的外加剪切速率決定。可以對比 D-1 中 Appx-4 的右圖，我們可以看到在 A 類實驗中，系統的應力反應確實是與頻率有關的。

我們將 B 類實驗的資料，對兩個應力分量，都取其 $\dot{\gamma}(t) > 1.2$ 的部分進行以一條直線作擬合，得到這條直線在 $\dot{\gamma}(t) = 0$ 上的截距(Intercept)，以及該直線的斜率(Slope)，如 Figure Appx-8 所示。這個擬合背後的想法，如果在 B 類實驗中，每個時刻的應力大小都可以看作是材料在當下的 $\dot{\gamma}(t)$ 時的穩態應力值，那我們以直線作外插到 $\dot{\gamma}(t) = 0$ 上的截距，可以看成是類似賓漢流體(Bingham Fluid)的降伏應力(Yield Stress)。

我們將該截距與斜率對不同的體積百分率作圖，得到 Figure Appx-9。我們可以看到兩個應力分量外插直線的截距，隨著體積百分率的增加，在 ϕ 來到 0.54 左右開始快速增大。這個轉變點的體積百分率與 4-4 中，真正的穩態量測所觀察到的十分接近。但是除此之外，直線斜率的部分，在 $\phi=0.54$ 開始也有一些轉變，但是其變化沒有截距那麼明顯。

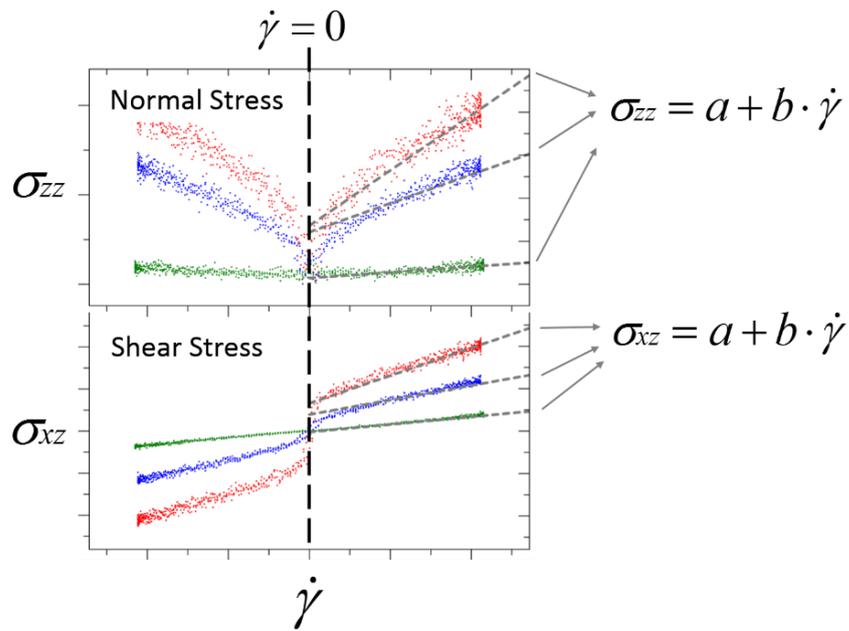


Figure Appx-8 B類實驗外插直線的示意圖

取兩個應力分量的資料中， $\dot{\gamma}(t) > 1.2$ 的部分以一條直線擬合。擬合線會與 $\dot{\gamma}(t) = 0$ 交於一點，此點為此直線的截距(Intercept)，同時此直線也會有一個斜率(Slope)。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-D/AppendixD_Appx-8/Appx-8.pptx)

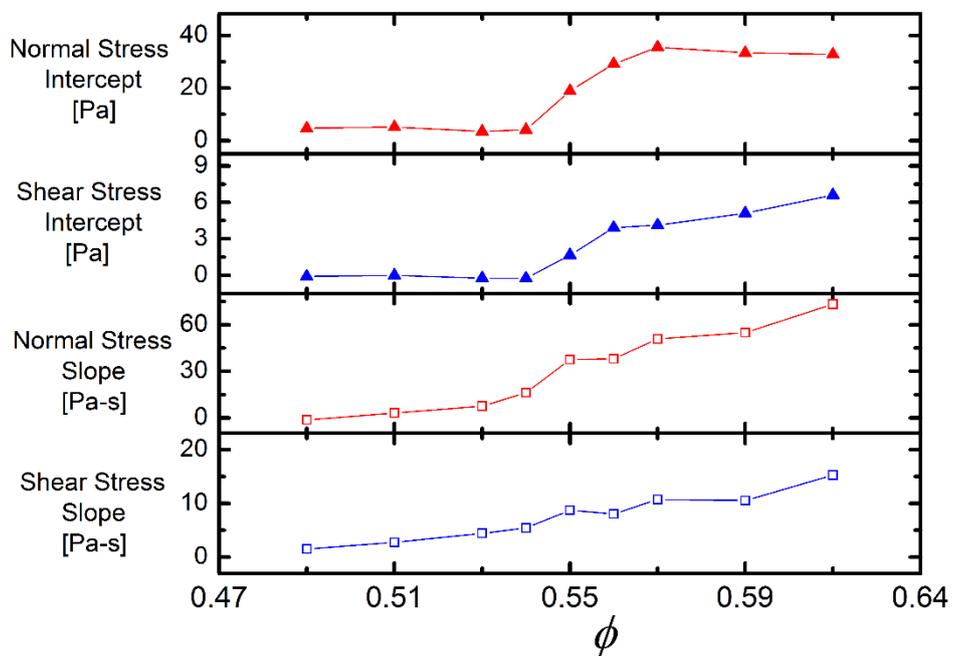


Figure Appx-9 B類實驗外插直線的截距與斜率與體積百分率的關係

取兩個應力分量的資料中， $\dot{\gamma}(t) > 1.2$ 的部分以一條直線擬合。擬合線與 $\dot{\gamma}(t) = 0$ 的交點作為截距(Intercept)，同時直線也會有一個斜率(Slope)。將截

距與斜率對不同的體積百分率作圖。實驗使用的頻率是 2.5mHz，實驗中各體積百分率對應的球數為 1150, 1200, 1250, 1275, 1300, 1325, 1400, 1450 顆。

(http://www.phys.sinica.edu.tw/jctsai/Ray2016/Appendix-D/MasterThesis_SS3_Sinusoidal_B2plot_Ray201608016a.pdf)