

ナノ粒子分散材の3次元モルフォロジー分析と有限要素モデリング†

高野直樹* 浅井光輝*
黄田尚宏** 橋本和信**

Three-Dimensional Morphology Analysis and Finite Element Modeling of Nano Particle Dispersed Materials

by

Naoki TAKANO*, Mitsuteru ASAI*, Takahiro KOUDA** and Kazunobu HASHIMOTO**

This paper presents a three-dimensional morphology analysis technique by means of TEM tomography and finite element modeling of nano particle dispersed composite materials. The target material system in this paper is natural rubber reinforced by carbon black (CB) nano-particles. The average diameter of CB ranges from 30 to 122nm. The main feature of this paper is that the interphase named sticky hard layer between CB and free rubber is considered in detail. The Young's modulus was estimated by pulse nuclear magnetic resonance (NMR), and the thickness was obtained by measuring the volume content and moreover considering the agglomeration of CB nano-particles. The Young's modulus of the sticky hard layer was 5 to 30 times larger than that of free rubber. The relative thickness of the sticky hard layer divided by the CB diameter was found to be very influential on the overall properties of the composites, because its percolation forms the load carrying path in the composites as demonstrated by finite element analysis. These results have been supposed to be the major reason to explain the nano-particle size effect on the overall properties, which have never been understood by the classical rule of mixture.

Key words : Nano particle, TEM tomography, Agglomerate, Finite element method, Carbon black dispersed rubber, Size effect

1 緒 言

複合材料の材料特性評価において、介在物の体積分率だけでなくそれらの組織的要因の影響を強く受ける場合には、SEMなどの平面内観測技術だけでなく、非破壊的に内部3次元構造を観察し、モルフォロジーを3次元的に把握することが肝要となる。X線CTの高分解能化の恩恵を受け、マイクロメートルスケールの微視構造であればイメージベース有限要素法と連携した力学特性解析技術^{1), 2)}が確立し、工業材料のみならず生体組織にもその応用が波及³⁾している。観察技術および画像処理技術の進歩は目覚ましく、ナノスケールでの内部構造観察が可能となってきた。たとえばTEM(透過型電子顕微鏡)トモグラフィ技術^{4), 5)}では、厚さ100~200nm程度の薄片内であれば連続傾斜画像として材料内部の3次元構造が観察できる。近年では、全方位撮影からのTEM撮像技術も開発され⁶⁾ナノスケールの内部微視構造がより鮮明に把握できるようになりつつある。観察技術とあいまって、観察結果からナノスケール・イメージベース有限要素解析を行うための技術開発も期待される。現状のTEMトモグラフィ技術で得られる画像は鮮明さが十分でなく、X線CTのように全自動有限要素モデリングを行うことはできないが、近い将来には全自動化が達

成されるものと考えられる。

しかしながら、ナノ粒子分散材では、粒子の体積に対する表面積比が大きいことに起因し、粒子が連結した凝集体(アグリゲート)として存在することが多く観察されるため、ナノ粒子分散材のイメージベース有限要素解析においては、アグリゲートの取扱いに留意すべきである。特に複合材料においては、繊維補強材と同様に^{7), 8)}ナノ粒子と母材の界面あるいは界面相の形成がアグリゲートのモルフォロジーと深い関係を持つため、力学的な有限要素解析においても、そのモデリング方法を早期に確立しておくことが重要である。

そこで本研究では、天然ゴムを母材とし、カーボンブラック(以下CBと略記)を補強材とする材料系を取り上げ、CBと天然ゴムの界面相(以下中間層と称す)に注目した計測と有限要素モデリングの手順を示す。使用したCBの平均直径は30nm, 80nm, 122nmの3種類であり、CB含有率を変化させた。材料試験結果から、同じ体積含有率であってもCB粒径が小さいほどヤング率が高くなる結果が得られており⁹⁾古典的な複合則では説明できず、材料設計の障壁となっていたため、本研究はその要因がアグリゲートのモルフォロジーと中間層にあることを示すことを目的とした。

† 原稿受理 平成19年8月6日 Received Aug. 6, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 立命館大学理工学部マイクロ機械システム工学科 〒525-8577 草津市野路東, Dept. of Micro System Tech., Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

** 東海ゴム工業(株) 〒485-8550 小牧市東, Tokai Rubber Industries, Ltd., Higashi, Komaki, 485-8550

2 アグリゲートのモルフォロジー分析に基づく 中間層と粒径寸法効果に関する考察

2.1 CB 補強天然ゴムの特徴

CBによるゴム補強は、静的・動的弾性率、強度、耐摩耗性の向上が期待でき、タイヤ、ベルト、ホースなどの加硫ゴム開発において不可欠な技術である。CB補強天然ゴムでは、粒径の差異は前述のヤング率のみならず動粘性係数や大変形時のヒステリシス挙動にも多大な影響を与えることが報告¹⁰⁾されている。また、粒子寸法効果にはアグリゲートのモルフォロジーとの関係があると考えられている¹¹⁾ものの、モルフォロジーを3次元的に分析した事例は少なく、モルフォロジーにより寸法効果が発現するメカニズムは不明である。この問題に対し、ナノスケールの力学挙動ではあるが、モルフォロジー（形態）という構造的因子に着目して力学解析を行うため、連続体モデリングによるアプローチをとることとした。

2.2 中間層の物性値計測

Fig.1に示すように、CB周囲に存在する密域と擬ガラス状態の層から成る相をまとめて中間層(sticky hard layer)とし、CB、中間層、フリー層の3相材料と考える。中間層が本材料の特性を左右する重要な役割をなすと考える。しかし、高分子鎖のナノレベルの材質的因子よりもモルフォロジーに着目し、中間層の内部構造の影響を調査すべく、連続体力学の枠組みで力学特性を考察する。

中間層のヤング率は、パルス核磁気共鳴装置（パルスNMR、日本電子製JNM-MU25）により計測した動的緩和時間より同定した。その結果、フリー層の約10倍程度であるが、5～30倍の範囲にあることがわかった。ばらつきが大きいのは、Fig.1にも示すように中間層内でヤング率は分布しているためと推察した。そこで、中間層の力学的役割を検討するための有限要素解析では、フリー層に最も近い5倍の8.5MPaとした。ただしポアソン比は0.4と仮定した。材料定数をまとめてTable 1に示す。

2.3 アグリゲートの3次元構造同定

CBアグリゲートの3次元構造を精緻に把握するための手順は以下の通りである。⁹⁾

① 厚さ150nm程度の薄片のTEM観察を行う。なお、日立製透過型電子顕微鏡H-9500、および日本電子製JEM-2100を使用し、観察条件は加速電圧120kV、回転角 $\pm 60^\circ$ 、画像領域 1024×1024 pixel、分解能約1.1nmである。

② 装置に付属のTEMトモグラフィソフトウェアにより連続傾斜画像の動画の作成と立体再構築を行い、画像をもとに発砲スチロール球を用いてアグリゲートのモデルを作成する。なお、可視化には立体視¹²⁾の技術も活用した。

Table 1 Material Parameters.

Materials	Young's modulus[MPa]	Poisson's ratio
CB	10 000	0.253
Sticky hard layer	8.5	0.400
Rubber	1.7	0.499

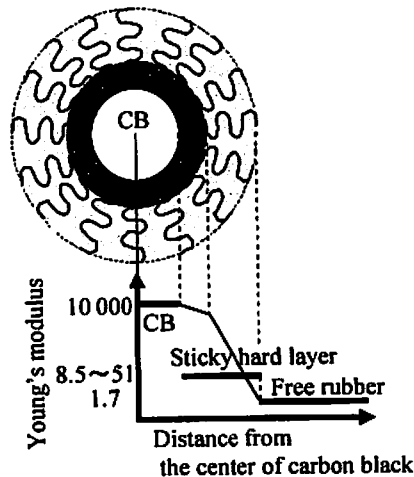


Fig. 1 Mechanical model of CB dispersed rubber.

③ モデルを複数の方向から写真撮影し、画像処理ソフトにより球の相対座標値を算出する。

④ TEM画像との比較による検証を行うとともにCB平均粒径を参照して実寸法に換算し、3D-CADでソリッドモデルを作成する。

試料として用いたCBの平均直径は30nm, 80nm, 122nm（以降、それぞれHAF, GPF, FTと呼ぶ）である。さらに体積分率を約10vol%～20vol%で変化させた。体積分率の単位はゴム特有の呼称を用い、平均直径30nmのHAF20Phr（10.1vol%）、HAF50Phr（19.8vol%）、および平均直径80nmのGPF30Phr（12.9vol%）、平均直径122nmのFT30Phr（12.9vol%）の4種類のCB補強天然ゴムを試料とした。

上記手順②により作成したアグリゲートモデルをFig.2に示す。HAF20Phrについて4個のアグリゲートモデルを作成し、HAF20-A～HAF20-Dと称す。同様に、HAF50Phrについて5個、GPF30Phrについて9個のモデルを作成した。なお、GPF30-A(1)、-A(2)などは、両者が単に接近していて分離しているのか、結合しているのか判別が困難であったものである。Fig.3には、GPF30-A(1)について、手順④でTEM画像とモデルの寸法比較を行っている様子を示す。

なお、平均直径122nmのFT30PhrについてはTEM観察だけでなく平面的なSEM観察においてもアグリゲートは確認されなかった。

2.4 アグリゲートのモルフォロジー分析

粒径30nmのHAFと粒径80nmのGPFについて考察する。まず、アグリゲートモデルを参照して、一つのアグリゲートに対し一つの長軸長を計測した。粒子数との関係をFig.4に示す。粒子数が少ない群（10個以下）、中程度の群（15～20個）、多粒子群（25個以上）に大別され、多粒子群では長軸長のばらつきが大きい。およそ比例関係にあることがわかった。逆に、粒径の違い、体積分率による分類はできなかった。すなわち、アグリゲートのモルフォロジーだけでは、第1章で述べた粒径によるマクロな力学的特性の寸法効果は説明できなかった。

次に、CB粒子のネットワーク構造を把握するため、Fig.5に示すようなリンク図を描き、一つのCB粒子に

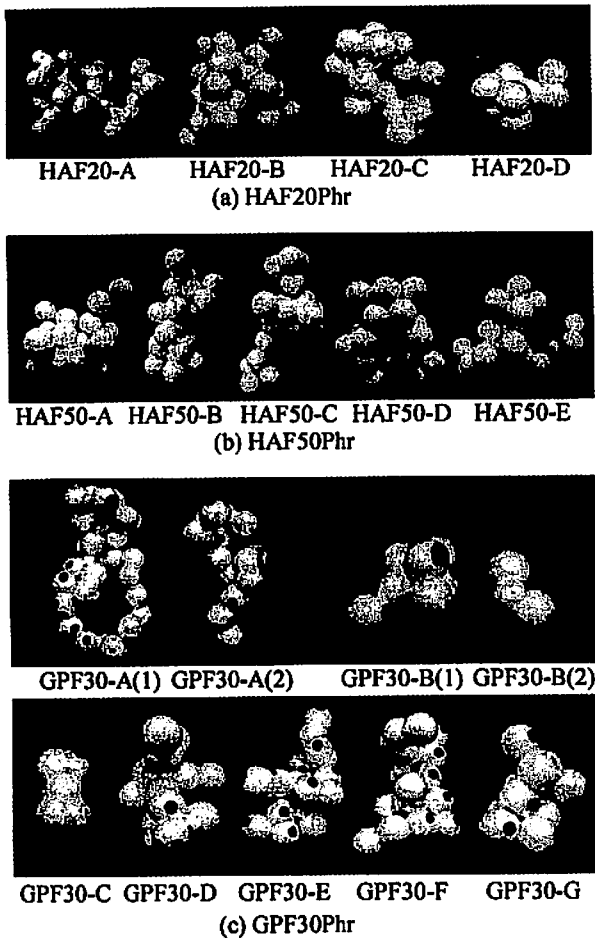


Fig. 2 CB agglomerate models.

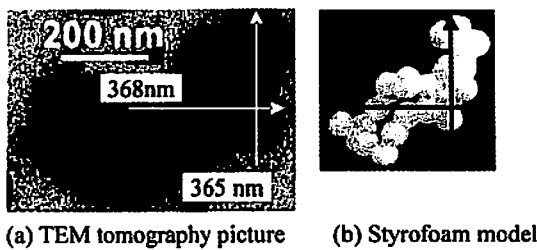


Fig. 3 Comparison of the morphology for verification.

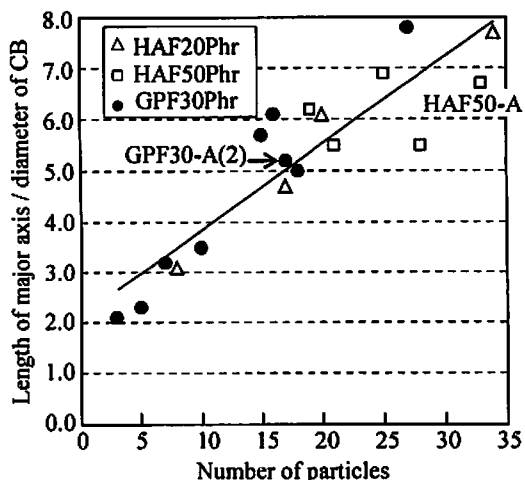


Fig. 4 Relationship between length of major axis of an agglomerate and number of involved particles.

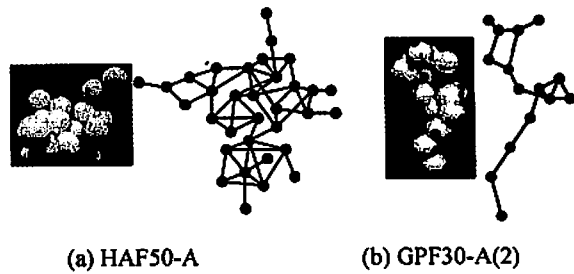


Fig. 5 Typical examples of linkage model.

対する枝数を測った。これから、凝集性を表わす指標であるベッチ数 (= ネットワーク枝数の総数 - 粒子数 + 1) を算出した。粒子数との関係を Fig. 6 に示す。粒径 30nm の HAF ではベッチ数が大きい傾向が見られ、確かにアグリゲートは団子状と認識された。逆に GPF では数珠状に連結している傾向が見られた。しかしながら、ベッチ数が大きいアグリゲートは多粒子群に見られること、GPF に多粒子群が無いのは TEM 観察事例が少ないだけという可能性もあるため、これは今後の観察事例の追加を前提とした知見とする。逆に、本論文の分析の範囲では、アグリゲートのモルフォロジーがマクロ特性の粒径依存性の要因と決定づけることはできなかった。ただし、リンク図による分析から、粒径や体積分率にかかわらず、アグリゲートの構成要素は Fig. 7 に示す 3 種の基本ユニットと、その複合ユニットとして表現できることがわかった。この知見は、今後アグリゲートの粗視化モデルを考える際に有用であろう。

上記のモルフォロジー分析は、ナノ粒子アグリゲートの 3 次元構造を把握して初めて可能となる。本研究の観察範囲においては、粒径や体積分率によるアグリゲートのモルフォロジーの顕著な差異は認められなかった。また、Fig. 4 から粒子数 15 ~ 20 個のアグリゲートはいずれの試料にも共通的なモルフォロジーであろうと推察され、後の有限要素解析でも参照することとした。

2.5 中間層厚さの同定

前節で、アグリゲートのモルフォロジーだけでは粒径による力学的特性の寸法効果が説明できないため、中間

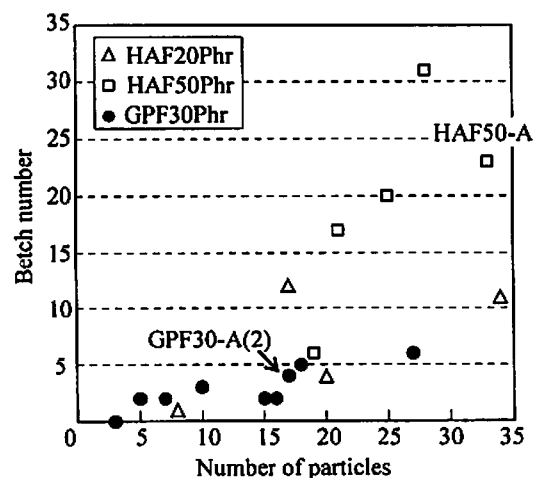


Fig. 6 Relationship between Betch number and number of involved particles.

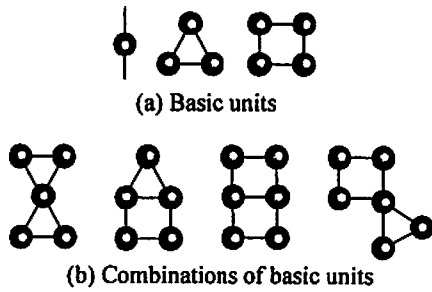


Fig. 7 Basic network structures in CB agglomerates.

層厚さを精緻に同定することとした。基本的なアイデアは、Fig. 8 に示すように、2・3 節の手順④で作成した 3D-CAD モデルを用い、アグリゲートの表面積と中間層のモルフォロジーを考慮して中間層厚さを算出することにある。すなわち、CAD により CB 粒子を拡張することにより仮想的に中間層厚さを変化させ、中間層の体積を CAD で算出すれば、中間層厚さと中間層体積の関係が得られる。なお、粒径は CB 粒子のカタログ値である平均粒径を用いることとした。中間層体積を実測することができれば、Fig. 9 に示すように中間層厚さが同定できる。

そこで、日本ゴム協会で発表された方法¹³⁾に従い、カーボゲル量を計測した。具体的に、トルエン膨潤、超音波洗浄、遠心分離、真空乾燥の処理を介し、処理前後の試料重量比として測定した。粒径と体積分率が異なる 9 種の材料について、それぞれ試料数 3 の平均値として求めた CB、中間層、フリー層の体積比率を Fig. 10 に示す。

次に、実際のアグリゲートに対して求めた中間層厚さと CB 体積で正規化した中間層体積の関係を Fig. 11 に示

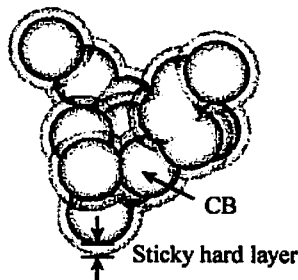


Fig. 8 3D-CAD model of a CB agglomerate with sticky hard layer.

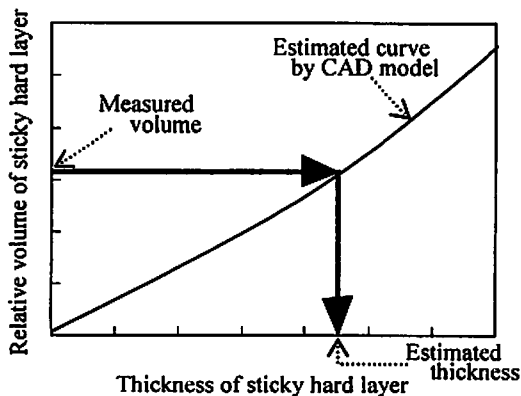


Fig. 9 Flow identifying the thickness of sticky hard layer.

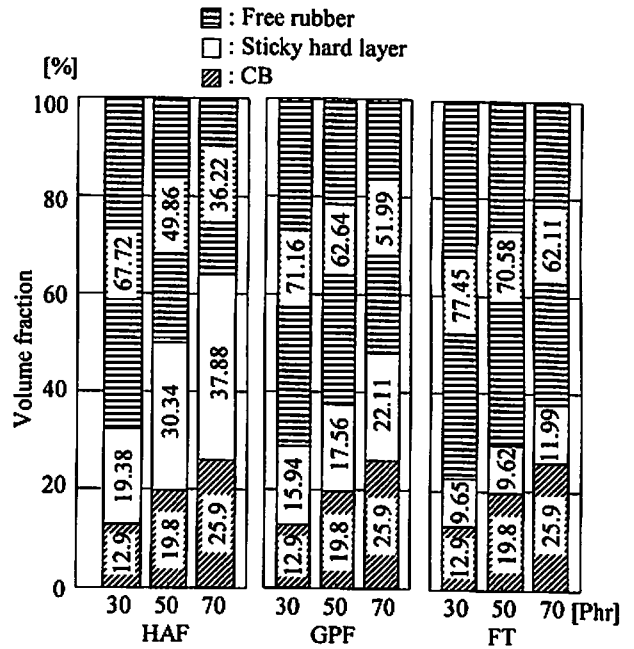


Fig. 10 Volume contents of CB and sticky hard layer.

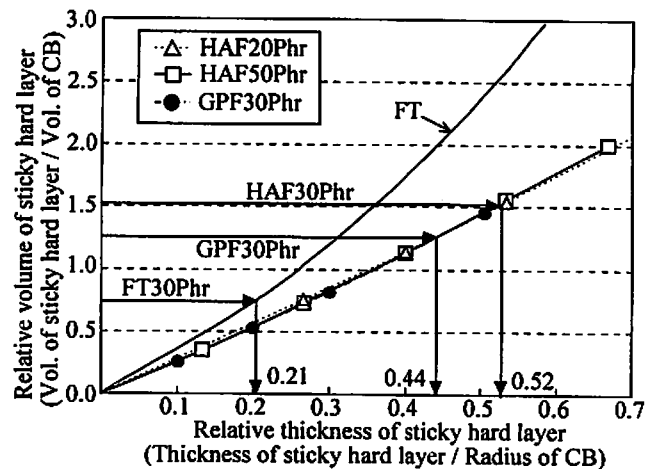


Fig. 11 Relationship between thickness and volume of sticky hard layer.

す。ただし、前節の結果より同一粒径であれば体積分率による差異は無視できるとし、粒径ごとに複数のアグリゲートを合算して Fig. 11 を求めた。また、粒径 122nm の FT では前述のようにアグリゲートを形成していなかったことから、球状の独立粒子を仮定し幾何学的に算出した。Fig. 10 の結果をあわせて中間層厚さを同定した結果を Table 2 にまとめる。Fig. 11 には体積分率 30Phr の場合の同定手順を矢印で示している。Table 2 には、Fig. 10 の計測結果も再掲するとともに、同定した中間層厚さを粒子半径で除した相対厚さも示している。

Fig. 11 と Table 2 より以下の知見が得られた。

(1) 粒径 30nm の HAF と粒径 80nm の GPF では、アグリゲートのモルフォロジーに大差なかったことから、Fig. 11 の関係においても差異がみられなかった。

(2) 球状の独立粒子の場合 (粒径 122nm の FT) とアグリゲートを形成する場合には、大きな差がある。HAF, GPF について、もしアグリゲートのモルフォロジーを考慮

Table 2 Estimated averaged thickness of sticky hard layer.

	Phr	Vol. of carbon gel/ Vol. of CB	Thickness of sticky hard layer(nm)	Thickness / radius of CB
HAF (30nm)	30	1.51	7.8	0.52
	50	1.54	8.0	0.53
	70	1.49	7.7	0.51
GPF (80nm)	30	1.24	17.4	0.44
	50	0.89	13.1	0.33
	70	0.86	12.7	0.32
FT (122nm)	30	0.75	12.5	0.21
	50	0.48	8.5	0.14
	70	0.46	8.2	0.13

しなければ、Table 2の結果よりも0.7倍程度に薄く見積もられる。アグリゲートのモルフォロジーを考慮する必要性が示唆された。

(3) CADを用いて描いたFig. 11の相対中間層厚さと体積の関係は非線形である。粒径、体積分率によらず一つの曲線として多項式近似することができ、CBアグリゲート中間層厚さ同定のためのマスター曲線となりうる可能性がある。TEM観察を重ねることは容易ではないため、本研究で求めたマスター曲線が利用できれば有益である。

(4) HAFでは体積分率によらず中間層厚さはほぼ一定(8nm)であった。一方、GPFとFTでは、中間層体積の違いにより、30Phrの場合だけ中間層厚さが他の体積分率と比して厚かった。ただし、GPF30Phrの場合は、TEM観察で計測された粒径のばらつきが大きく、これを加味して算出した中間層厚さは13.7nmであった。GPFの中間層厚さはHAF、FTに比して厚いが、測定されたゲル分量と粒径の兼ね合いによる。ただし、粒径で除した相対厚さはHAFより薄いことが注目される。

(5) 粒子半径で除した中間層相対厚さは、概して粒径が小さいほど厚い傾向が確認された。GPF30Phrの場合にTEM観察における粒径のばらつきを加味しても、この知見に変わりはない。すなわち、正規化座標で考えた場合、CBあるいはアグリゲートの幾何的情報が同一であっても、中間層厚さはCB粒径に依存し、CB粒径が小さいほど中間層は厚く、CB体積分率が高くなると中間層同士が容易に連結(パーコレーション)することがわかる。

(6) 中間層のヤング率は前記のように低く見積もってもフリー層の5倍程度はあり、中間層のパーコレーションは材料内のCBを包含した荷重伝達経路として機能することが予想される。CB粒径が小さいほどパーコレーションの発生確率が高まることから、ヤング率も高くなるというメカニズムが示唆された。

3 有限要素法モデリングと中間層が力学的特性に及ぼす影響の解析

3.1 ボクセル要素分割とポストプロセッシング

精緻に同定した中間層厚さを反映したCADデータをもとに自動要素分割が可能なボクセル有限要素モデリング(6面体1次要素)を行った。使用したソフトはVOX-

ELCON(株式会社と製)である。アグリゲートと中間層を正確に表すためのボクセル要素寸法について予備調査を行った結果、中間層厚さを3~4層のボクセル要素で表現すればよいとの結論を得た。

解析モデルは、5~6個のアグリゲートを互いに接触しないように仮想的に配置した直方体領域とし、CB体積分率を現実の材料と一致させた。領域の一端を対称面として拘束し、他端にはノイマン型あるいはディリクレ型の境界条件を与えて一様引張解析を行った。物性値はTable 1の値を用い、線形弾性解析を行った。通常のPC(CPU:Pentium 4,メモリ2GB)を用いた。

中間層に注目したポストプロセッシングを行うため、著者の一人が独自に開発したソフトウェアDoctorBQ¹⁴⁾を用い、中間層内の最大/最小主応力ベクトルの立体表示により、中間層が荷重伝達経路として機能することを示すこととした。

3.2 中間層の影響に関する考察

GPFのアグリゲートモデル5個(GPF30-A~GPF30-E)を用い、Fig. 12に示す30Phr(12.9vol%)相当の解析モデルを作成した。ここでは、2.5節(4)で述べたようにCB粒径はTEM観察からの実測値とした。要素寸法は中間層厚さの1/3(=4.57nm)である。総要素数は約144万要素である。比較のため、中間層を考慮しない(すなわち中間層領域をフリー層とした)場合の解析も行った。境界条件は一様応力を与えるノイマン型とした。

Fig. 13には、材料内部の最大主応力ベクトル分布を示す。Fig. 13(a)が中間層を考慮した実材の結果で、(b)は中間層を無視した結果である。破線枠で囲んだ領域で顕著に中間層の有無の差が見られる。すなわち、Fig. 14の模式図で示す通り、分散したCBアグリゲートは実際には中間層を介して力学的には結合され、応力伝達がなされていることが確認できる。粒径が小さいほど中間層相対厚さが厚くなり、中間層のパーコレーションの発生確率が高まることで、応力伝達経路が形成されヤング率が高くなるメカニズムを示すことができた。具体的に、

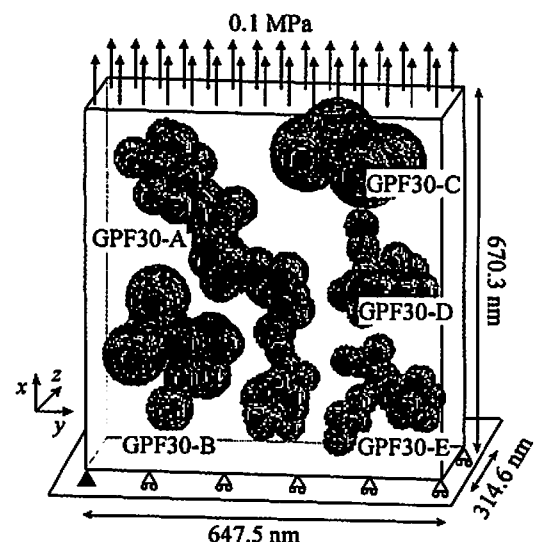


Fig. 12 FEM model of GPF30Phr and boundary condition.

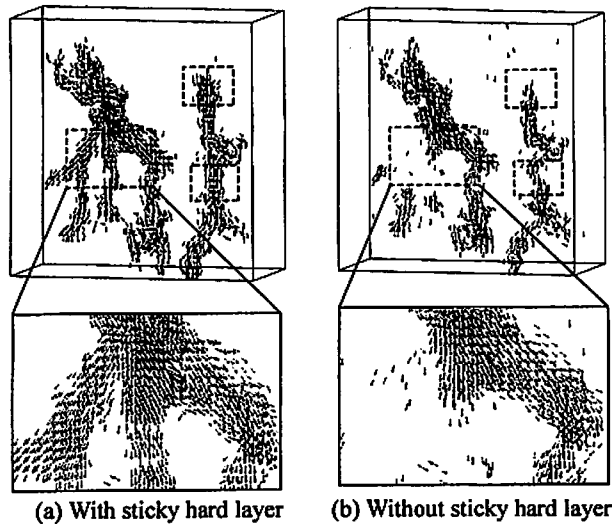


Fig. 13 Principal stress vector in CB and sticky hard layer under uni-axial tension.

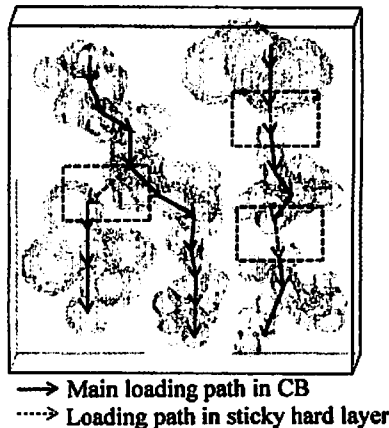


Fig. 14 Schematic of loading path in CB and sticky hard layer under uni-axial tension.

中間層を無視した場合と考慮した場合のみかけのヤング率（マクロなヤング率）を荷重面変位の平均値から算出したところ、中間層の存在により約28%の向上が見られた。本論文の解析モデルでは、考慮している粒子数あるいはアグリゲート数があまりに少ないため、ヤング率の定量的な値の議論はできないが、中間層の存在、特にそのパーコレーションがマクロ特性に影響を及ぼすことは確認された。

3・3 CB体積分率の影響に関する考察

2・4節のFig. 4で考察したように、標準的と考えられる粒子数15～20個のアグリゲート6個を用いた解析モデルにより、CB体積分率の影響を調査した。Fig. 15に示すように、30Phr (12.9vol%)と50Phr (19.8vol%)相当の2種類の解析モデルを作成した。この際、アグリゲートの配置は両者とも同じとし、フリー層の寸法を調節した。Table 2より粒径30nmのHAFでは中間層厚さがほぼ同一であったことから、解析モデルの粒径はすべて30nmで同一とし、中間層厚さも7.8nmと固定した。境界条件はx方向に強制変位を与えるディリクレ型とし、3.1%の引張ひずみを与えた。要素寸法は中間層厚さの

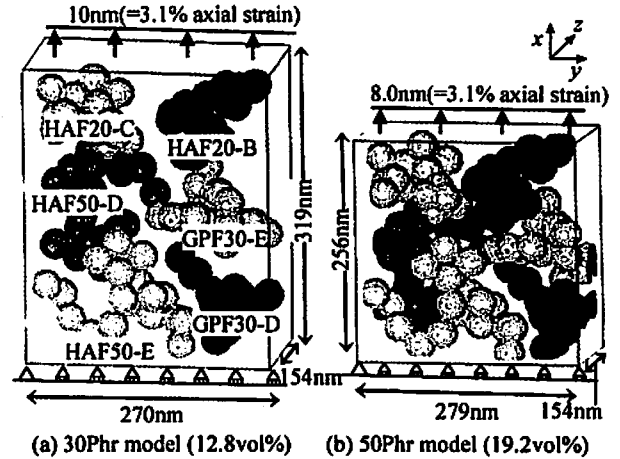


Fig. 15 FEM models with different CB volume fraction.

1/4 (= 1.95nm), 総要素数はそれぞれ約178万要素、148万要素である。

z方向中心付近の領域のxy断面内ミーゼス応力分布を19.5nm間隔で観察した結果をFig. 16に示す。CB体積分率の増加にともない中間層のパーコレーションの発生確率も高まり、中間層の応力値が高くなっていることがわかる。微視的な応力が高いということは、その平均として定義される巨視応力が高いことを意味する。両者の巨視ひずみは同一であり、材料のヤング率が単位巨視ひずみ時の巨視応力に等しいことから、CB体積分率の増加は中間層のパーコレーションを間接的な要因としてヤング率の増加につながることを示唆された。

4 結 言

本論文では、TEMトモグラフィ技術により観察可能となったナノ粒子分散材の微視構造と巨視的な力学的特性の関係を考察するため、ナノ粒子アグリゲートのモルフォロジー分析と有限要素解析手順について述べた。CB補強天然ゴムを対象とし、中間層に注目して、粒子体積分率が同じでも粒径が小さいほど巨視的なヤング率が高いという寸法効果のメカニズムを解明すべく研究を行った。代表的な結果を以下に要約する。

(1) アグリゲートのモルフォロジーを考慮した中間層厚さの同定法を示した。モルフォロジーには、粒径と粒子体積分率による顕著な差異が認められず、逆にCADモデルを利用して描いた中間層厚さと中間層体積の関係を表すマスター曲線を得た。アグリゲートのモルフォロジーを考慮しない場合の中間層厚さとは30%という顕著な差が見られた。

(2) 粒径が小さいほど、中間層厚さを粒径で除した相対厚さは大きいことが明らかとなった。相対厚さに依存して中間層の連結（パーコレーション）の発生頻度が変わること、パルスNMRで測定した中間層のヤング率はフリー層の5～30倍であったことから、モルフォロジーを考慮した中間層の連結により、ヤング率のナノ粒子の寸法依存性が説明できた。

(3) 精緻に同定した中間層厚さを反映した有限要素解析を行った。独自の材料内部の主応力ベクトル表示により、中間層が荷重伝達経路としてヤング率上昇に寄与するメカニズムを解明した。

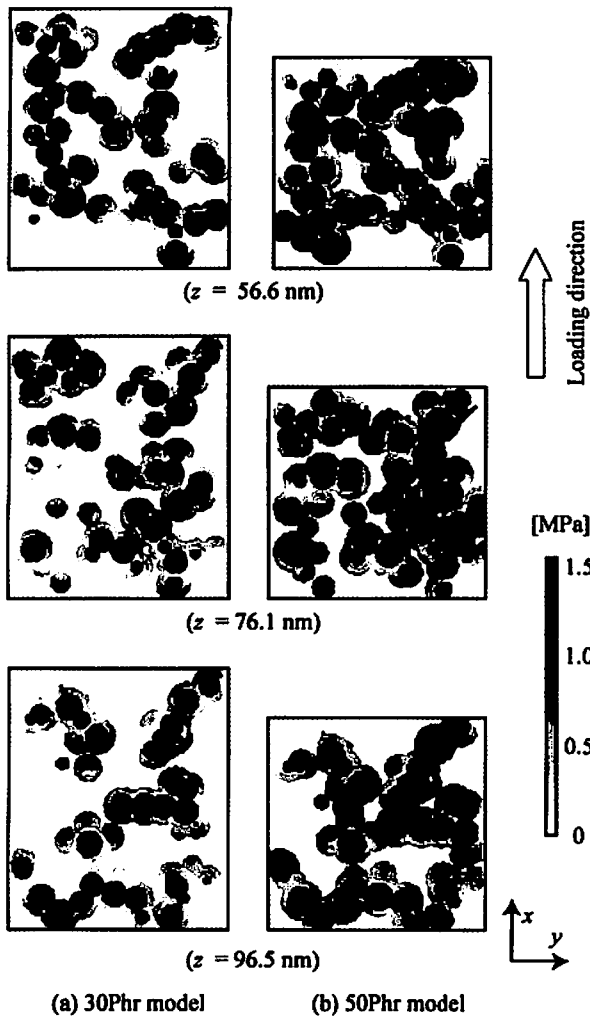


Fig. 16 Von Mises stress distributions in CB and sticky hard layer.

今後、有限要素解析により予測するヤング率の定量的評価を行うためには、多数のアグリゲートを含む広範な領域の解析が不可欠である。また、弾性解析から粘弾性解析へと進展させる必要がある。これらは大規模な非線形解析となることから、大容量メモリが使用可能な64ビットPCやPCクラスタの使用に加え、Fig. 7を利用してアグリゲートの粗視モデル化が課題と考える。また、粘性が最も顕著に発揮されると予想される中間層内の局所的応力・ひずみ分布についても深く検討することが望まれる。

参 考 文 献

1) N. Takano, K. Kimura, M. Zako and F. Kubo, "Three-dimensional microstructural modeling and homogenization of porous alumina with needle-like pores", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.68, No.672, pp.1163-1169 (2002)

2) M. Asai, N. Takano, K. Taki, T. Ashimori, T. Kusaka and Y. Uetsuji, "Image-based analysis for porous piezoelectric materials based on the homogenization method", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.55, No.12, pp.1111-1116 (2006)

3) M. Kawagai, N. Takano, T. Nakano and M. Asai, "Multi-scale stress analysis of trabecular bone considering trabeculae morphology and biological apatite crystallite orientation", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.55, No.9, pp.874-880 (2006).

4) H. Furukawa, K. Jinnai and M. Shimizu, "Introduction of Three-dimensional TEM and Application for Polymeric Materials", Function and Materials, Vol.24, No.10, pp.33-42 (2004)

5) N. Baba, "Principle of electron tomography reconstruction", Journal of Electron Microscopy, Vol.39, No.1, pp.4-10 (2004).

6) N. Kawase, M. Kato and H. Jinnai, "Complete electron tomography by 180-degree projection for nanocomposite material", Materia Japan, Vol.45, No.12, pp.859 (2006).

7) K. Nishiyabu, A. Yokoyama and M. Zako, "Effect of graded interphase properties on stress transfer mechanisms in single fiber composite", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.46, No.4, pp.335-342 (1997).

8) Z. Maekawa, H. Hamada, A. Yokoyama, N. Ikuta and N. Nishida, "Evaluation on interfacial microstructure of composite materials by fractal geometry", JSME International Journal Series A, Vol.36, No.1, pp.104-108 (1993).

9) N. Takano, T. Kouda and K. Hashimoto, "3D-TEM analysis and FEM modeling of nano-particle filled material", Proceedings of JCOM-36, JSMS, pp.188-189 (2006).

10) Y. Furutani, M. Naito, W. Lu and Y. Tomita, "Evaluation of deformation behavior of carbon-black-filled rubber under cyclic straining", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.71, No.708, pp.1109-1115 (2005).

11) T. Nishi, "Analysis of the interaction between polymer and filler-carbon black", Journal of the Society of Rubber Industry, Vol.71, No.9, pp.541-548 (1998).

12) N. Takano and M. Asai, "Introduction to Mechanical Simulation", p.138 (2006) Corona Publishing, Tokyo.

13) I. Tamura, K. Muraoka and K. Kakumaru, "Relation between Filler Gel Fraction Measurement by Ultrasonic Treatment and Properties of Rubber", Nippon Gomu Kyokai Nenjitaikai Youshisyu, p.83 (1998).

14) N. Takano, T. Nakano, Y. Umakoshi, T. Adachi and D. Tawara, "High-resolution image-based simulation of biological hard tissues", Materia Japan, Vol.46, No.7, pp.456-459 (2007).