

## 일방향 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 성질에 미치는 수 환경의 영향

손 선 영\* · 김 재 동\*\* · 고 성 위\*\*\*  
(97년 6월 10일 접수)

Effect of Water Environment on the Mechanical Properties of Unidirectional CFRP

Sun-Young Son\* · Jae-Dong Kim\*\* · Sung-Wi Koh\*\*\*

**Key Words :** CFRP(탄소섬유강화플라스틱복합재료), Saturation moisture concentration(포화 수분함량), Diffusion coefficient(확산계수), Flexural strength(굴곡강도), Tensile strength(인장강도)

### Abstract

The purpose of this paper is to investigate the water environmental effect on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites. Moisture concentration absorbed in CFRP under various water environment was calculated and degradation of mechanical properties for each wet composite laminates is investigated by performing the flexual and tensile test.

The results show that moisture absorption is accelerated in higher temperature environment and under the same temperature sea water environment prompts more absorption than fresh water. As increasing the water temperature and moisture concentration tensile and flexual strength decreased as much as 25%~40% compared with dry condition.

### 1. 서 론

섬유강화 복합재료(FRP)는 비강도, 비강성과 같은 기계적 성질에서 금속재료에 비해 우수한 특

성을 가질 뿐만 아니라, 수분에 대한 저항성과 내부식성이 좋은 특성을 가지므로 수 환경이나 우주환경과 같은 열악한 분위기에서의 구조재료로 그 사용의 범위를 넓혀가고 있다.

\* 부경대학교 대학원

\*\* 경상대학교 해양과학대 해양산업연구소

\*\*\* 부경대학교 제어기계공학과

그러나 이러한 섬유강화 복합재료도 습기가 많은 공기나 수환경에 놓여지면 모재(matrix)를 통한 확산에 의해 수분을 흡수하는데, 복합재의 수분함량은 복합재 내의 공동의 존재, 강화섬유의 종류 및 모재수지의 종류에 의해 영향을 받는다. 제조시 발생된 공동의 존재는 포화수분함량과 확산계수를 증가시키는 큰 요인이며, 강화섬유에 있어서 유리, 탄소 및 보론섬유 등은 섬유로의 수분확산이 거의 무시할 수 있을 정도이나, 수지에 있어서는 수지의 화학구조, 경화제 및 경화온도에 따라 수분함량에 큰 차이를 보이고 있다<sup>1)</sup>.

일반적으로 열경화성 애폴시수지는 수분에 대한 저항성이 우수하고 경화시 수축이 적을뿐 아니라 고온에서의 사용 가능성, 유리섬유 등과의 좋은 접착 특성으로 모재로서의 유용성이 큰 수지로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 저자들은 CF/EP 복합재료의 수분흡수에 따른 재료특성 변화 연구의 일환으로 층간 파괴인성치에 미치는 수분의 영향을 검토한 바 있는데, 수중 침적시간 즉 수분흡수율에 따라 애폴시수지는 소성화 및 응력이완으로 인한 연성화, 가수분해에 의한 재료의 열화 및 균열 선단부에서의 팽창 등을 하며 이에 따라 층간 파괴인성치가 변화한다는 결과를 발표한 바 있다<sup>3)</sup>.

FRP 복합재료의 수분흡수에 의한 성능 변화에 관해 보고된 연구를 살펴보면, 범용형 CFRP는 수분흡수에 의해 기계적 성질이 떨어지거나 내열형은 흡수량이 얼마되지 않아 수지의 적당한 연성화로 기계적 성질이 향상된다는 연구 결과<sup>4)</sup>, PEEK와 PPS를 모재로 한 탄소섬유 복합재료에 있어서 습도와 온도에 의해 기계적 성질은 감소하며 굴곡강도와 흡수시간의 관계에서 강도는 흡수시간에 따라 감소하다가 일정하게 된다는 연구 결과<sup>5)</sup>, 흡수량은 초기에는 시간의 제곱근에 선형적으로 비례하나 이후 습기 함유의 최고치(포화수분함량)에 이르기 까지 점차적으로 기울기가 감소하다는 결과<sup>6)</sup>, 등이 있으나 수 환경의 온도 변화에 따른 기계적 성질 저하에 대한 연구는 거의 시도되지 않은 것 같다.

따라서, 본 연구에서는 탄소섬유강화 복합재료의 수 환경의 온도 변화에 의한 수분흡수율과 이에 따른 기계적 성질 변화를 고찰하였다. 즉 상온(약 20°C), 50°C 및 80°C의 담수(fresh water)와 상온의 해수(sea water)에 시험편을 일정 기간 침적시킨 후 시

간 경과에 따른 수분흡수율을 구하고, 각각의 온도 조건에서 수분을 흡수한 복합재료의 기계적 성질 변화를 인장실험과 굴곡실험을 통해 진조상태와 비교·검토하였다. 또한 시험시 파단된 파면을 SEM 사진 촬영하여 수 환경 조건에 따른 손상의 정도를 관찰하였다.

## 2. 복합재의 흡수이론

고분자복합재료가 다습한 환경에 노출되어질 때 재료가 흡수하는 수분흡수율은 식(1)과 같다.

$$M = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$M$  : 수분흡수율 (%)

$W_d$  : 수분흡수 전의 시험편(건조시험편) 무게

$W_m$  : 흡수후의 시험편 무게

한편, 재료의 두면이 모두 외부환경에 노출되어 있고, 재료 주위의 온도 및 수분 분포가 일정하다고 가정할 때 재료가 흡수하는 수분흡수율은 식(2)와 같다<sup>7)</sup>.

$$M = M_i + G(M_m - M_i) \quad (2)$$

여기서  $M_i$  : 재료의 초기 수분흡수율 (완전 전조 시 0)

$M_m$  : 포화상태의 수분흡수율 (최대 수분흡수율)

$G$ 는 재료의 확산계수에 관계하는 시간 의존 무차원변수로 식(3)으로 개산(概算)되어 질 수 있다.

$$G = \frac{M - M_i}{M_m - M_i} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_z t}{h^2}\right) \quad (3)$$

여기서  $D_z$  : 표면에 대해 수직방향으로의 확산계수 ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ )

$h$  : 복합재의 두께 ( $\text{mm}$ )

$t$  : 시간 ( $\text{sec}$ )

또한 식(3)은 식(4)로 된다

$$\frac{M - M_i}{M_m - M_i} = 4 \left( \frac{Dt}{h^2 \pi} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Fig. 1은 복합재가 습기 있는 환경에 놓여질 때 흡수량( $M$ )과 시간의 제곱근( $\sqrt{t}$ )과의 관계를 나타내는 Fick의 확산곡선으로 확산계수는 이 곡선의 기울기가 된다. 초기의 구간( $t < t_L$ )은 직선으로 시간의 증가에 따라 선형적으로 흡수량이 증가하다가 포화상태 즉 최대흡수량( $M_m$ )에 접근하고 최대수분량 도달시간( $\sqrt{t_m}$ )이후에는 평행이 유지된다.

따라서 확산계수는 식(5)에 의해 구할 수 있다.

$$D = \frac{\pi}{16} \left( \frac{M_2 - M_1}{M_m - M_i} \right)^2 \cdot \left( \frac{h}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (5)$$

한편 고분자 복합재료에 있어서 수분확산은 에너지활동과정으로, 확산계수는 온도에 크게 의존하며 일반적으로 다음의 Arrhenius식에 의해 예측되어질 수 있다.

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad (6)$$

여기서  $E$  : 확산 활동에너지 ( $\text{cal/g-mol}$ )

$R$  : 일반가스정수  $= 1.987 \text{ cal}/(\text{g-mol-K})$

$T$  : 절대온도 ( $K$ )

$D_0$ : 정수 ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ )

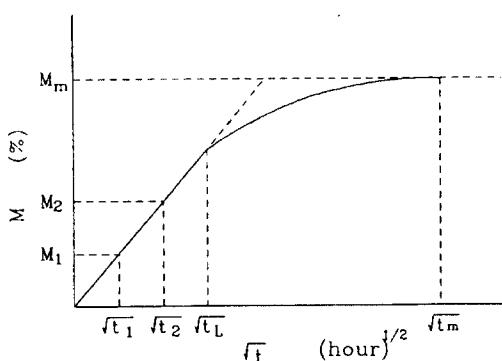


Fig. 1 Fickian diffusion curve

### 3. 재료 및 실험방법

#### 3.1 사용재료 및 시험편

실험에 사용한 재료는 국산 (한국 카본(주)) CF/EP

프리프레그를 일방향으로 24플라이 적층·성형하여 제작하였으며 프리프레그의 물성치는 Table 1과 같다. 적층복합재는 이형제가 도포된 금형에 프리프레그를 적층한 후 성형온도 130°C에서 3.77kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 90분 유지하여 가열경화시킨 250mm x 250mm x 2.6 mm의 판상의 복합재로 제작하였으며, 이때 섬유의 무게분율(weight fraction)은 약 64%이다.

성형이 끝난 적층판은 다이아몬드 커터를 사용하여 인장시험편 및 굴곡시험편으로 가공하였으며, 각 시험편 형상은 Fig. 2와 같다.

Table 1 Mechanical properties of carbon fiber and prepreg

Property	Unit	Carbon fiber	Prepreg
Tensile strength	Gpa	3.6	1.8
Tensile Modulus	Gpa	343	135
Elongation	%	1.0	-
Density	g/cm <sup>3</sup>	1.77	-
Filament count		12,000	-
Yield(tex)		360	-
Filament diameter	μm	6.2	-
Resin content	wt%	-	36±2%
Carbon fiber weight	Kg/m <sup>2</sup>	-	0.25

### 3.2 실험방법

가공된 시험편을 실리카겔이 정치된 오븐에 1개월간 정치시켜 건조한 후 무게를 측정하여 건조된 표준무게로 하였고, 상온, 50°C 및 80°C의 담수와 상온의 해수에 침적시킨 후 각각 시간의 경과에 따른 무게 증가를 구하여 식(1)에 의해 수분흡수율을 구하였다. 각 실험에 사용된 시험편은 각각의 환경에 대하여 최소 5개의 시험편의 무게를 측정하여 평균치를 구해 계산에 사용하였고, 수분흡수율 실험에 사용된 저울은  $1 \times 10^{-3}\text{ g}$ 까지 측정이 가능한 분석용 정밀 전자저울을 사용했다.

굴곡강도( $\sigma_f$ ) 및 굴곡탄성계수( $E_f$ )는 스판길이 100mm, 시험편 폭 10mm의 Fig. 2(a)와 같은 3점

굽힘시험편을 사용하여 식 (7) 및 (8)에 의해 구했고<sup>8)</sup>, 인장강도( $\sigma_t$ )는 길이 200mm, 폭 10mm의 시험편에 그림 주위에서 파괴가 일어나는 것을 방지하기 위하여 양쪽 끝에 알루미늄 템을 접착시킨 Fig. 2(b)와 같은 시험편을 사용하여 식 (9)에 의해 구했다<sup>9)</sup>. 실험은 만동시험기(Instron, 용량 5ton)에서 크로스헤드 속도를 2mm/min로 하여 행했으며, 5개 이상의 시험편에서 얻은 결과를 평균하여 계산에 사용하였다.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (7)$$

$$E_f = \frac{L^3m}{4bh^3} \quad (8)$$

$$\sigma_t = \frac{P}{bh} \quad (9)$$

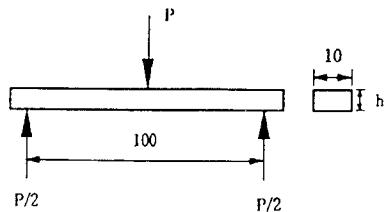
여기서  $P$ : 파단하중

$L$ : 스펜의 길이

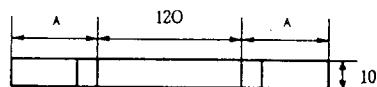
$b$ : 시험편 폭

$h$ : 시험편 두께

$m$ : 하중-변위선도 초기 선형구간의 기울기  
이다..



(a) Three point bending specimen



(b) Tensile specimen

Fig. 2 Specimen geometries

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 수분흡수율

Fig.3는 여러 수 환경 조건에 있어서의 수증 침적시간에 따른 복합재의 수분흡수율을 나타낸 것으로, 초기기간(약 240시간) 동안 수분침투가 빠르게 진행되다가 시간이 경과함에 따라 수분흡수율의 상승은 둔화되고 점차 평형상태로 되어 포화수분흡수율에 도달하면서 일정하게 된다. 이러한 초기의 급격한 수분흡수율 향상은 Fick의 제1 확산법칙에서 설명되어 지는 시험편 표면과 시험편 내부와의 초기의 큰 수분 농도구배에 의한 것이며, 또한 시험편 표면에 존재하는 미소 결함이나 재료내부에 존재하는 계면영역과 같은 저밀도 지역의 공간 구조에 기인한다고 볼 수 있다.

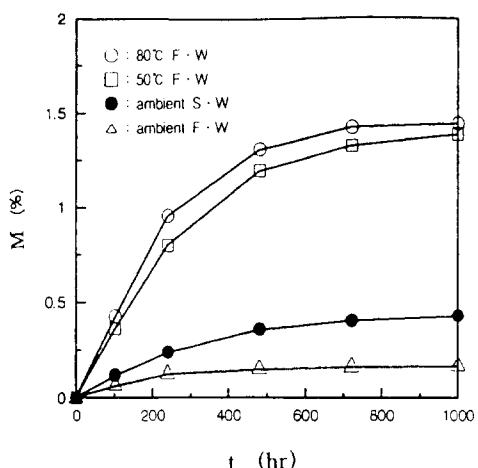


Fig. 3 Moisture absorption in CF/EP composite as a function of immersion time for various water environment

한편 수분흡수는 본 실험에서 침적시킨 약 50일 이후에도 약간의 변화가 있으리라 예상되지만 그 상승률은 매우 작으리라 보고 50일 이후의 흡수는 무시하였다. 이러한 조건 하에서, 수온의 상승에 의해 포화수분흡수율은 상당히 증가하였는데, 80°C 담수의 경우 약 1.4%로 상온의 담수 0.2%에 비해 약 7배의 포화수분함량을 보이고 있다. 또한 동일

한 온도의 경우에는 해수의 경우가 수분흡수율이 높게 나타났는데 이것은 확산 활동에너지가 낮아 확산계수를 증가시키기 때문이다. 각각의 수 환경에서의 확산계수는 Fig. 3의 선형적인 구간( $t_1=96$  시간,  $t_2=480$ 시간)에 대하여 식(5)에 의하여 구했으며 Table 2와 같다.

Table 2 Diffusion coefficient(D) of test specimens immersed in various water environment

specimen	80°C F.W	50°C F.W	ambient F.W	ambient S.W
value of D	$96.5 \times 10^{-8}$ (mm <sup>2</sup> /s)	$88.2 \times 10^{-8}$ (mm <sup>2</sup> /s)	$55.7 \times 10^{-8}$ (mm <sup>2</sup> /s)	$80.1 \times 10^{-8}$ (mm <sup>2</sup> /s)

#### 4.2 흡수에 따른 굴곡강도 및 굴곡탄성계수

Fig.4 및 5는 수중 침적시간에 따른 각각의 수 환경에서의 굴곡강도와 굴곡탄성계수의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 복합재는 수중 침적시간의 경과 즉 수분흡수율의 상승과 수 환경의 온도 및 종류에 따라 강도가 저하함을 알 수 있다. 특히 상온 해수환경의 경우는 일정시간 침적 후 수분흡수율의 확인을 위해 시험편을 꺼냈을 때 수지 주위에 스케일화된 많은 염분을 발견할 수 있었는데 이러한 스케일화된 염분이 계면의 침식을 가속시키므로 수분흡수율에 있어 그다지 큰 차이가 나지 않는 동일 온도의 담수환경에 비해 강도의 저하가 심하게 나타난 것으로 보인다. 또한 똑같은 담수환경에 있어서 80°C의 경우 50°C에 비해 수분흡수율의 차이 이상으로 강도의 저하가 큰 것을 볼 수 있는데 이는 80°C의 경우 비록 모재수지의 경화온도에는 이르지 않았지만 고온의 수환경에 의해 수지는 심하게 취성열화되고 또한 수분의 증발에 의해 수중의 불순물의 농도가 높아져 불순물을 다량 함유한 수분이 수지로 침투해 수지의 침식 및 열화를 가속시킨 것에 그 원인이 있다고 사료된다. 이상과 같이 해수환경과 80°C 담수에 침적된 경우 강도가 급격히 낮아지는데 포화흡수율 상태(1080시간 침적시)에서 건조재에 비해 약 40%의 저하를 나타내고 있다.

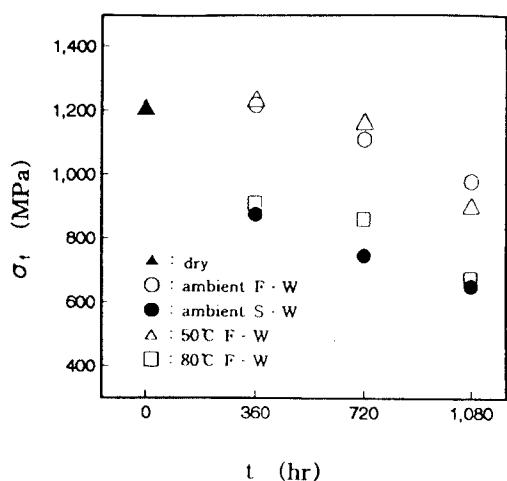


Fig. 4 Flexural strength as a function of immersion time for various water environment

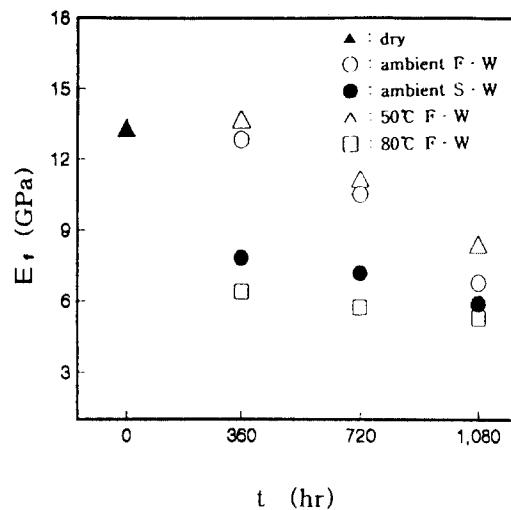


Fig. 5 Flexural modulus as a function of immersion time for various water environment

전술한 바와 같이 탄소섬유로는 수분의 확산이 무시되어 질 수 있을 정도이므로 흡수된 수분은 모두 모재수지가 함유하고 있다고 볼 수 있다. 섬유 강화 복합재에서 모재수지는 단지 강화섬유를 결합하는 것 만이 아니고 하중을 섬유로 전달하는 중요한 역할을 담당하는데, 모재수지에 흡수된 수분

은 모재수지의 구조를 약화시키고 팽창에 의해 계면결합을 방해하게 된다. 이러한 수분에 의한 모재수지의 열화 및 침식은 수분흡수율의 증가에 의해 촉진되므로 수온이 높거나 해수환경에서 강도의 저하는 더욱 가속되어 질 것이다.

한편 상온 및 50°C 담수에 비교적 단기간인 360시간 침적된 시험편의 경우 강도의 저하가 거의 없이 건조시험편의 값과 비슷하게 나타나고 있는데, 이는 이전의 Komai 등<sup>4)</sup>에 의한 연구 결과 즉, 적당한 수분흡수로 모재수지가 연성화되어 오히려 기계적 성질이 향상되었다는 보고와 상통하는 이유에 의한 것이라 생각된다.

#### 4.3 흡수에 따른 인장강도

Fig.6은 수중 침적시간에 따른 각각의 환경조건에서의 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 인장강도 역시 수중 침적시간의 증가에 따라 강도가 저하하나 강도 저하가 굴곡강도의 저하에 비하여 작게 나타나는데, 이것은 장섬유강화 복합재료에 있어서 인장하중의 경우 굽힘하중을 받는 경우에 비해 섬유와 수지의 계면강도의 저하가 작기 때문이다. 수중 침적시간에 따른 인장강도의 변화에 있어서, 80°C 담수의 경우 해수에 침적된 시험편에서 강도의 저하가 특히 크게 나타났는데, 이것은 해수의 경우는 스케일화된 염분이 부풀은 수지와 섬유의 계면에서 침식을 가속시킨 결과이며, 80°C 담수의 경우는 고온 수환경에 의한 수지 구조의 변화에 의한 복합재의 빠른 열화, 수중 불순물 농도의 상승 및 고 수분흡수율에 기인한 것으로 생각되어 진다. 이러한 수분흡수에 의한 인장강도 저하는 포화 수분흡수율이 약 1.4%인 80°C 담수의 경우 건조재와 비교해 약 25%의 저하를 보이고 있는데, 이러한 결과는 일방향 및 사교적충복합재에 있어서 수분함량이 1% 이하일 경우 인장강도와 탄성계수에는 영향이 없으나 수분함량이 1% 이상이 되면 인장강도는 약 20% 저하한다는 Shen 등<sup>10,11)</sup>의 보고와 유사한 결과를 보이고 있다.

한편 수분을 흡수한 섬유강화 복합재는 흡수에 의해 모재수지에는 압축응력이 강화섬유에는 인장응력이 생기며, 수분은 모재에 가수분해를 유발하여 재료를 열화시킨다. 이러한 모재의 흡수에 의한

강도저하는 Fig.8의 인장시험 파면 사진의 손상정도에서도 확인되어 진다.

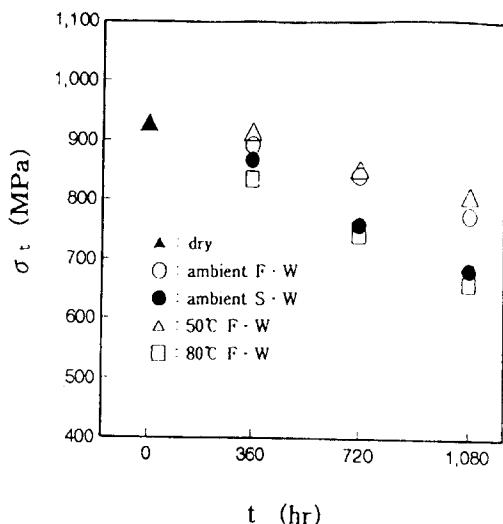


Fig. 6 Tensile strength as a function of immersion time for various water environment

#### 4.4 파면해석

Fig.7은 건조재 및 각각의 수 환경에서 수중 침적 360시간 경과 후 굴곡실험한 시험편의 파면을 SEM으로 관찰한 것으로 (a)는 건조상태, (b)는 50°C 담수, (c)는 상온 해수 경우의 사진이다. 건조상태의 경우 섬유의 뽑힘(pull-out)이 수 환경에 침적된 경우에 비해 적게 보이고 있어 섬유와 수지의 계면이 비교적 양호한 것을 알 수 있다. 50°C 담수의 경우는 일부의 수지가 적당한 수분 흡수에 의해 연성화되어 뭉쳐져 있는 것이 보이고, 상온 해수의 경우는 섬유의 뽑힘, 취성화된 모재의 균열(matrix cracking) 및 섬유의 파단(fiber breaking) 등에 의해 파면이 심하게 손상된 상태를 보이고 있다.

Fig.8은 건조재 및 각각의 수 환경에서 수중 침적 360시간 경과후 인장실험한 시험편의 파면 사진으로 (a)는 상온의 담수, (b)는 80°C 담수, (C)는 상온 해수의 경우이다. 80°C 담수의 경우 섬유가 다발(bundle)로 뽑혀진 상태와 잘게 부서진 수지의 파편이 보이고 있으며, 상온의 해수 파면에서는 수지 주위에 스케일화된 염분이 붙어져 있는 것을 볼 수 있다.



(a)

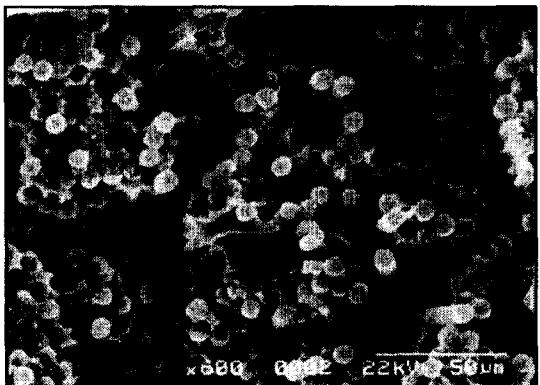


(b)

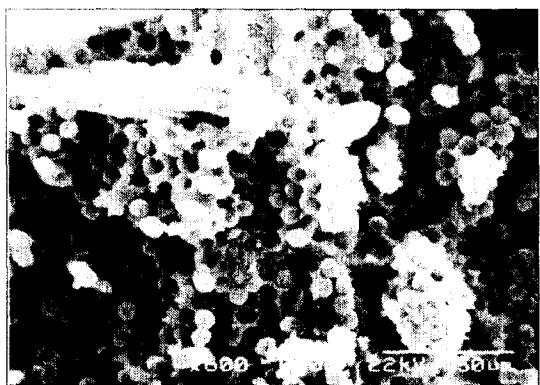


(c)

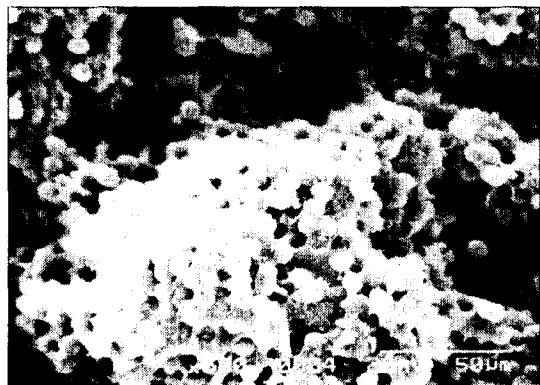
Fig. 7 SEM micrograph of fracture surface for three point bending test specimen  
 (a) dry specimen  
 (b) wet specimen (50°C F.W, 360h)  
 (c) wet specimen (ambient S.W, 360h)



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 SEM micrograph of fracture surface for tensile test specimen  
 (a) wet specimen (ambient F.W, 360h)  
 (b) wet specimen (80°C F.W, 360h)  
 (c) wet specimen (ambient S.W, 360h)

이상과 같이 수지에 흡수된 수분은 수지의 구조를 약화시키고, 팽창(swelling)에 의해 전술한 바와 같이 수지에는 압축응력을 섬유에는 인장응력을 생기게 하여 계면결합을 악화시켜 섬유와 수지의 계면을 분리(debonding)시키고, 모재의 가수분해 촉진, 성형시 발생된 기공(void)의 팽창 등과 더불어 재료의 강도를 저하시키게 된다.

## 5. 결 론

CFRP 복합재료를 상온, 50°C 및 80°C의 담수와 상온의 해수에 침적시킨 후 시간의 경과에 따른 수분흡수율을 구하고, 수분흡수율에 따른 굴곡강도 및 인장강도의 변화를 전조재와 비교·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 수분흡수율은 수온과 환경에 크게 영향을 받는다. 즉 수온이 높거나 동일한 수온의 경우는 해수환경에서 수분흡수율은 높아진다.
- 2) 수분흡수율이 거의 최대로 되는 1,080시간 침적시의 수분함량은 80°C 담수의 경우 약 1.4%이고, 20°C 담수의 경우는 약 0.2%로 7배 정도의 차이를 보인다.
- 3) 수온과 수환경의 영향에 의해 인장강도와 굴곡강도는 건조상태에 비해 상당량 감소했다. 수온이 높은 80°C의 담수 및 상온의 해수에 1,080시간 침적된 경우 인장강도는 약 25%, 굴곡강도는 약 40% 저하하였다.
- 4) 20°C 및 50°C 담수에 비교적 단시간 동안 침적된 경우, 인장 및 굴곡강도는 예전시 모재의 연성화로 전조시와 거의 비슷한 강도를 보였으나, 80°C 담수 및 해수환경에 장기간 침적된 경우 모재에서의 가수분해 촉진과 계면에서의 침식에 의한 열화로 강도저하가 크게 나타났다.

## 참고문헌

- 1) Mallick,P.K., "Fiber-Reinforced Composites : materials, manufacturing and design", Marcel Dekker, Inc., pp.273-282, 1988

- 2) 이지환, 문창권, 박상보., "복합재료", 원창출판사, pp.68-72, 1993
- 3) 김형진, 김종훈, 고성위, 김엄기., "CFRP 복합재료의 충간파괴인성치에 미치는 수분의 영향", 한국해양공학회지, 10(4), pp.75-83, 1996
- 4) Komai, K., Minoshima, K. and Shibutani, T., "The Influence of Water on the Mechanical and Fatigue Strength of Unidirectionally Reinforced Carbon/Epoxy Composites", Trans. JSME(A) 56(525), pp.1021-1028, 1990
- 5) Yur, S. and Ma, C., "Environmental Effects on the Water Absorption and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced PPS and PEEK Composites. Part II", Polymer Engineering and Science, Mid-January, pp.34-39, 1991
- 6) Berry, J. P., "Effect of Moisture Absorption on the Dynamic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Nylon 6.6", Polymer Composites, (15), pp.223-230, 1994
- 7) Shen,C.H. and Springer,G.S., "Moisture absorption and desorption of composite materials", J. Composite Material, 10(2), 1976
- 8) ASTM D790, "Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials", pp.389-412, 1984
- 9) ASTM D3039, "Tensile Properties of Fiber-Resin Composites", pp.163-168, 1984
- 10) Shen, C.H. and Springer, G.S., "Effect of moisture and temperature on the tensile strength of composite materials", J. Composite Material, 11(2), 1977
- 11) Shen, C.H. and Springer, G.S., "Environmental effects on the elastic moduli of composite materials", J. Composite Material, 11(250), 1977