

論文

페놀수지 입자를 첨가한 에폭시 복합재의 균열진전거동에 관한 연구

조정현* · 이정주**

A Study on the Crack Growth Behavior of the Phenolic Bead-Particulate Epoxy

Jeong-Hyeon Cho* and Jung-Ju Lee**

ABSTRACT

In this study, crack growth behavior and toughening mechanism of epoxide resin filled with varying volume fraction of phenolic bead has been studied using compact tension specimens. In particular the effect of volume fraction on the fracture toughness values(K_{IC}) and major toughening mechanism was investigated. It has been shown that the crack propagation behavior can be explained principally in terms of crack pinning and volume fraction effect upon K_{IC} values. K_{IC} values tend to increase with increasing volume fraction. Comparison of experimental results with predicted values using crack pinning theory and modeling showed that predicted values are higher than the measured values. These results can be explained by the differences between the crack pinning modeling and real material condition such as poor bonding(between bead and epoxy) condition.

초 록

본 연구에서는 에폭시 수지에 페놀수지 입자(phenolic bead)를 부피비를 달리하여 첨가하였을 때의 균열진전거동과 파괴인성치 강화기구에 대하여 연구하였다. 특히, 첨가입자의 부피비의 파괴인성치(K_{IC})에 대한 영향과 주된 강화기구(major toughening mechanism)를 조사하였다. 그 결과, 균열진전의 주요거동은 crack pinning 현상으로 관찰 및 설명될 수 있으며, 또 첨가입자의 부피비가 파괴인성치에 영향을 미치는 것으로 나타났다. Crack pinning 이론에 의한 예측치와 실험에 의한 실측치의 비교에서는 이론적 예측치가 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 crack pinning 현상에 대한 이론적 모델링과 실제 재료의 상태간의 차이, 즉 예로서 첨가입자와 모재사이의 불량한 접착상태 등과 같은 요인에 의한 것이다.

1. 서 론

에폭시 수지는 항공우주 산업을 비롯한 광범위한

분야에 쓰이고 있으며, 특히 섬유강화 복합재료의 기지(matrix) 재료나 접착제 등으로 널리 활용되고 있다. 에폭시가 우수한 기계적 성질을 보유하고 있

* 금성사 생활 시스템 연구소

** 정회원, 한국과학기술원 기계공학과

지만 상대적으로 낮은 파괴인성치(fracture toughness)는 개선되어야 할 문제점으로 지적되어 왔으며, 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 1970년대 초반 Lange[1]에 의해 취성 재료(brittle material)에 첨가물(second phase dispersions)을 넣었을 때 균열 진전거동 및 파괴인성치의 강화에 대한 연구가 보고된 이래 Evans[2], Young and Beaumont[3], Spanoudakis and Young[4, 5], Moloney and Kaush[6, 7] 등에 의해서 에폭시 수지에 유리 입자(glass bead), 탄화 규소(silicon carbide), 무수 규산(silica), 산화 알루미늄(alumina), 고회석(dolomite) 등과 같은 무기재료(inorganic material) 입자를 첨가물로 사용한 연구가 많이 수행되었으며, 이들 초기 연구의 주된 관심사는 입자의 첨가에 의한 경제성과 발열 반응에 의한 온도(exothermic temperature) 상승이나 열팽창 계수를 줄이고 열전도도를 증가시키는 것과 같은 다양한 물성의 변화 등에 있었다. 1980년대 중반에 Kinloch and Young[8] 등은 에폭시에 유리 입자를 첨가하였을 때 파괴인성치의 강화 및 강화 메카니즘(toughening mechanism)을 관찰한 바 있다. Bascom[9] 등에 의해서 에폭시에 액체 고무(Carboxyl Terminated Butadiene-Acrylonitrile : CTBN)를 첨가하면 경화(curing) 과정에서 일어나는 화학반응 중에 형성되는 고무 입자에 의해 파괴인성치가 크게 증가한다는 것이 관찰되었으나 이 경우 강성(stiffness) 및 환경에 대한 저항성 등 기타 성질의 손실이 동시에 보고되었다. 1980년대 초 영국 ICI의 Cogswell[10] 등에 의해서 개발된 PEEK (Polyether Etherketone) 즉, 열가소성(thermoplastic) 수지 재료의 경우 종전의 열경화성(thermoset) 수지에 비해 10배 이상의 파괴인성치의 증가가 발표된 바 있으며 현재 실용화 되어 사용되고 있으나 복합재의 기지 재료로서 사용시 제조과정상 및 기타 성질 등에 개선되어야 할 문제점이 존재하고 있다. 최근에는 종래의 연구와 달리 에폭시에 유기물질인 폴리머 입자(crystalline polymer particle)를 사용하여 고무 강화 에폭시(rubber toughened epoxy)의 단점을 개선하려는 연구가 시도된 바 있다[11-13].

에폭시에 첨가물을 넣었을 때 재료의 파괴인성치가 강화되는 원인을 밝히기 위하여 많은 연구가 수행되어

왔는데, 대체로 다음과 같이 구분할 수 있다. 첫째, 입자가 첨가된 복합재 내에서 균열이 진전할 경우 균열의 진전에 의한 파괴 단면적(fracture surface)은 입자를 첨가하지 않은 순수한 재료의 경우보다 넓어진다. 이것은 첨가물로 인해 균열의 진전 방향이 불규칙해지거나(irregular crack path) 기지 재료의 첨가물 사이의 분리(debonding)에 의해서 나타나는 현상이다. 이 결과 같은 길이의 균열이 진전하는데 더 많은 표면 에너지를 요구하게 되어 재료의 파괴인성치를 강화시키는 원인이 된다. 둘째, 첨가물 주변에 일어나는 응력 집중으로 인하여 심한 소성 변형이 일어나게 된다. 이 소성 변형으로 균열 선단이 무디어지며(crack tip blunting) 균열 진전을 어렵게 하는 결과를 가져온다. 마지막으로, 균열 선단과 첨가물의 상호작용으로 인해 Fig. 1에 보인 것처럼 균열 선단에 crack pinning 현상이 일어난다[1]. 이 결과 형성되는 이차 균열(secondary crack)이 진전하기 위해서는 직선 균열보다 더 큰 임계응력을 필요로 하게 된다. 지금까지의 연구에 의하면 첫번째 원인에 의해 증가되는 파괴인성치의 크기는 다른 두가지 원인에 비해 상대적으로 작은 것으로 발표되었다[4, 5]. 또, 고무 강화 에폭시의 경우는 균열 선단의 둔화(crack tip blunting) 현상이 재료의 파괴인성치 강화에 가장 중요한 원인으로 작용한다. 하지만 에폭시에 넣는 첨가물이 페놀수지 입자와 같이 단단한 경우에는 파괴인성치의 강화 효과는 주로 세번째 원인 즉 crack pinning 현상에 의한 것으로 보고된 바가 있다[6, 14].

본 연구에서는 모재에 입자를 첨가하여 새로운 hybrid composite를 개발하기 위한 기초 단계의 연구로서 에폭시에 페놀수지 입자(phenolic bead)를 첨가하였을 때 파괴인성치의 강화 및 균열 진전 거동을 이론 및 실험적으로 연구하고자 한다. 먼저 이론적인 모델링과 해석 방법을 이용하여 첨가된 입자에 의해 일어나는 crack pinning 현상으로 강화될 수 있는 임계응력의 크기를 구하고 실제로 실험을 통하여 순수한 에폭시에 페놀수지 입자를 첨가한 입자강화 에폭시 복합재의 파괴인성치를 측정하여 해석 결과와 비교해 보았다. 또, 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 파단면의 모양과 FEM에 의한 입자 주위의

응력해석 결과를 이용하여 해석 결과와 실험 결과에 대해 고찰해 보았다.

2. Crack pinning 현상의 해석

Lange[1]은 70년대 초 세라믹과 같은 취성재료에 단단한 입자(rigid particle)를 첨가한 재료 내에 균열이 진전할 때 Fig. 1과 같이 이른바 crack pinning 현상이 야기됨을 관찰하고 이에 대한 모델을 제안한

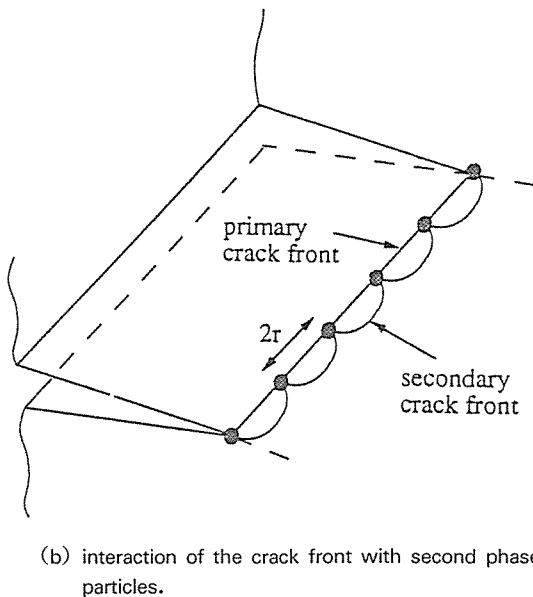
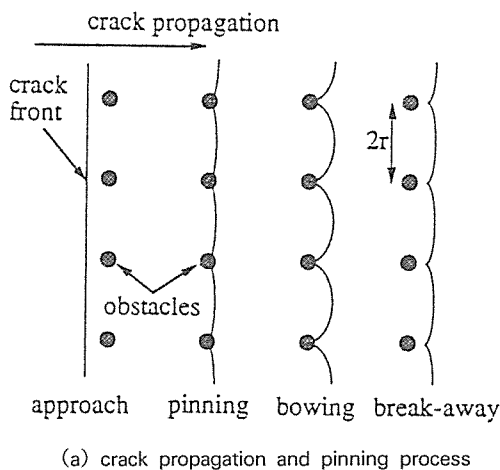


Fig. 1. Schematic diagrams of crack pinning process

바 있다. 즉 균열이 직선 균열로 진전하다가 모재에 강하게 접착된 단단한 입자들(rigid, impenetrable, well bonded particles)의 장애로 인하여 균열이 얼마간 pinning이 되면서 Fig. 1과 같이 주균열 선단(primary crack front)이 입자 사이로 휘어져 나와(bowing) 이차 균열선단(secondary crack front)을 형성하게 된다. 이로 인하여 새로운 파면(new fracture surface)이 형성되고, 또한 균열선단의 길이도 증가된다. 이러한 crack pinning 현상에 의해서 형성된 새로운 파면과 증가된 균열선단의 길이가 재료의 파괴에너지, 즉 파괴인성치를 증가시킨다는 이론이다. 한편, Evans[2]는 Lange의 모델을 바탕으로 정량적으로 crack pinning 현상에 의해 강화되는 파괴인성치를 해석하는 방법을 제시하였고 Green 등[14]에 의해 보다 실제 재료의 거동에 가깝게 해석하는 방법이 모색되어졌다. 이 후, 실험적으로 Spanoudakis and Young[4, 5]과 Kinloch 등[8]에 의해서 에폭시에 유리 입자(glass bead)를 첨가하여 파괴인성치를 측정된 결과 파괴인성치의 증가와 더불어 SEM 분석에 의해서 crack pinning 현상의 분명한 증거들을 제시하였으며, 계속하여 Moloney and Kausch[7] 등과 같은 다수의 학자들에 의해서 이를 확인하였다.

2-1. 이차 균열의 모양을 반원으로 가정했을 때의 해석

Crack pinning 현상으로 인해 만들어지는 이차 균열 문제에 대해 Evans[2]는 다음과 같은 해석 방법을 제시하였다. 먼저 crack pinning 현상으로 만들어지는 이차 균열의 형상을 반원으로 가정하고 두 입자 사이에 생기는 하나의 이차 균열만을 고려하자. 균일한 인장응력 σ 가 가해지는 재료에서 하중에 수직한 방향으로 반지름이 C 인 반원형의 표면 균열이 존재할 때 Sack[15]에 의하면 이 균열에 의해 변화하는 포텐셜 에너지 U 는 다음의 식으로 주어진다.

$$U = - \frac{4(1-\nu^2)C^3}{3E} \int_0^{\pi/2} \sigma^2 \sin\theta \, d\theta \dots\dots\dots (1)$$

위의 식에서 E 는 재료의 탄성 계수(elastic modulus), ν 는 포아송 비(poisson's ratio)를 나타낸다.

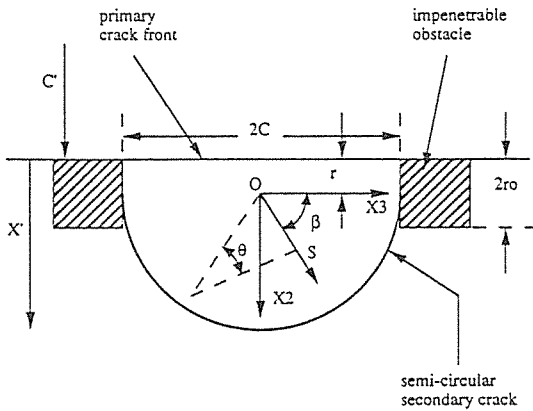


Fig. 2. A semi-circular secondary crack.

θ 는 편구 좌표계(oblate spheroidal coordinate)의 좌표를 나타내며 직교 좌표계와는 다음의 관계를 가진다.

$$\begin{aligned} X_1 &= C \sinh \Psi \cos \theta \\ X_2 &= C \cosh \Psi \sin \theta \cos \phi \\ X_3 &= C \cosh \Psi \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad \dots\dots (2)$$

위에서 C 는 반원형 표면 균열의 반지름을 나타내며 이 좌표계에서 반원형의 균열은 $X_1 = 0$ 즉, $\psi = 0$ 일 때 X_2 와 X_3 가 이루는 평면상에 존재하게 된다. Sneddon[16]에 의하면 균일한 인장응력 σ_s 가 재료에 가해지고 하중에 수직인 방향으로 주균열 선단만 존재할 때 주균열 선단 앞에서 균열면에 수직인 방향의 응력 σ_{11} 은 다음 식으로 주어진다.

$$\sigma_{11} = \sigma_s \left(1 + \frac{C'}{2X} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (3)$$

Fig. 2에 보인 바와 같이 C 는 균열의 길이, X' 는 X_2 축과 평행한 방향으로 주균열 선단으로부터 거리를 나타낸다. 반원형 이차 균열의 원점이 주균열 선단에서 r 만큼 떨어진 거리에 존재한다고 하면 X 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} X' &= r + X_2 \\ &= r + C \sin \beta \end{aligned} \quad \dots\dots (4)$$

편구좌표계의 식에서

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{X_2^2 + X_3^2} \\ &= C \sin \theta \end{aligned} \quad \dots\dots (5)$$

이므로 주균열 선단만 존재할 때 이차 균열이 만들어진 부분에서 균열면에 수직인 방향의 응력은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\sigma_{11} = \sigma_s \left(1 + \frac{C'}{2r + 2C \sin \theta \sin \beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (6)$$

$S \, d\beta \, d\theta$ 만큼의 요소에 작용하는 힘 dF 는

$$dF = \sigma_s \left(1 + \frac{C'}{2r + 2C \sin \theta \sin \beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (7)$$

으로 주어지고 θ 가 일정할 때 $\pi r \, d\theta$ 에서의 평균응력 σ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma = \frac{2\sigma_s}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(1 + \frac{C'}{2r + 2C \sin \theta \sin \beta} \right)^{\frac{1}{2}} d\beta \quad \dots\dots (8)$$

이것을 식(1)에 대입하면 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} U &= - \frac{16(1-\nu^2)C^3\sigma_s^2}{3E\pi^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(1 + \frac{C'}{2r + 2C \sin \theta \sin \beta} \right)^{\frac{1}{2}} d\beta \right]^2 \sin \theta \, d\theta \\ &= -k \sigma_s^2 C^3 I \end{aligned} \quad \dots\dots (9)$$

위의 식에서 k 는 상수, I 는 적분식을 나타내며 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} k &= \frac{16(1-\nu^2)}{3E\pi^2} \\ I &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[1 + \frac{\frac{C'}{C}}{2 \left(\frac{r}{C} + \sin \theta \sin \beta \right)} \right]^{\frac{1}{2}} d\beta \right\}^2 \sin \theta \, d\theta \\ &= I \left(\frac{C}{C'}, \frac{C}{r} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots (10)$$

γ_0 를 단위 면적에 필요한 표면 에너지(surface energy)라고 하면 반원형의 균열로 인해 증가하는 표면 에너지 W_s 는

$$W_s = \pi C^2 \gamma_0 \quad \dots\dots (11)$$

으로 주어지므로, 균열이 진전할 때는 다음 관계가 만족하여야 한다.

$$- \frac{dU}{dC} = \frac{dW_s}{dC} = 2\pi C \gamma_0 \quad \dots\dots (12)$$

입자를 첨가하지 않은 순수한 재료의 평면 변형률 상태에서 균열이 진전하는데 필요한 임계응력의 크기를 σ_C 라 하면 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_C^2 = \frac{2 E \gamma_0}{\pi(1-\nu^2)C} \quad \dots\dots\dots (13)$$

식 (9)에서

$$-\frac{dU}{dC} = k \sigma_S^2 \left(3C^2 I + C^3 \frac{dI}{dC} \right) \quad \dots\dots\dots (14)$$

이고

$$\frac{dI}{dC} = \frac{1}{C} \frac{\partial I}{\partial \left(\frac{C}{r} \right)} + \frac{1}{r} \frac{\partial I}{\partial \left(\frac{C}{r} \right)} \quad \dots\dots\dots (15)$$

로 주어진다. 식 (12)과 식 (13)을 이용하면 첨가물이 있을 때의 임계응력 σ_S 와 첨가물이 없을 때의 임계응력 σ_C 의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\left(\frac{\sigma_S}{\sigma_C} \right)^2 = \frac{3\pi^4}{16} \frac{1}{\frac{C}{C'} \left[3I + \frac{C}{C'} \frac{\partial I}{\partial \left(\frac{C}{r} \right)} + \frac{C}{r} \frac{\partial I}{\partial \left(\frac{C}{r} \right)} \right]} \quad \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 3에 이 결과를 그래프로 나타내었다. 균열이 처음 시작하는 무렵에는 강화 효과가 별로 나타나지

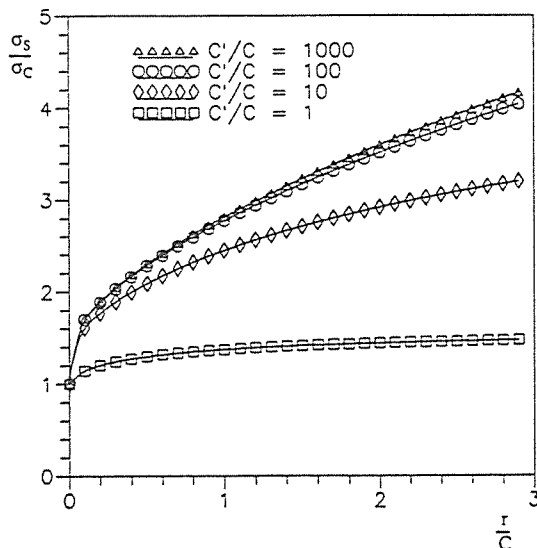


Fig. 3. Stress to move semi-circular secondary crack.

않으나 균열의 진전이 일어날수록 강화 효과가 크게 나타난다. 또, 첨가물의 크기에 비해 간격이 작을수록 즉, 첨가물의 부피비가 커질수록 파괴인성치가 커지는 것을 알 수 있다. 균열이 어느 정도 진전한 후를 고려하면, $C' \gg C$ 이므로

$$I \approx \frac{C'}{C} \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} \left(\frac{1}{2 \left(\frac{r}{C} + \sin\theta \sin\beta \right)} \right)^{\frac{1}{2}} d\beta \right]^2 \sin\theta d\theta$$

$$= \frac{C'}{C} I' \left(\frac{C}{r} \right) \quad \dots\dots\dots (17)$$

로 주어지고 임계응력비는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\sigma_S}{\sigma_C} \right)^2 = \frac{3\pi^2}{16} \frac{1}{\left[2I' + \frac{C}{r} \frac{dI'}{d \left(\frac{C}{r} \right)} \right]} \quad \dots\dots\dots (18)$$

이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 r/C 값이 증가함에 따라 σ_S/σ_C 가 증가함을 알 수 있고 r/C 가 증가한다는 것은 물리적으로 첨가물의 부피비가 커진다는 것을 의미하므로 첨가물의 부피비가 커질수록 재료의 파괴인성치가 커지는 것을 알 수 있다.

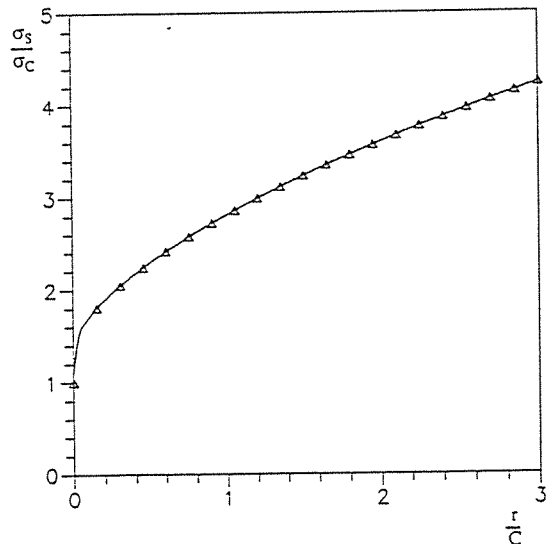


Fig. 4. Stress to move semi-circular secondary crack($C' \gg C$).

2-2. 이차 균열의 형상이 보다 일반적인 때의 해석

실제 재료에서는 균열이 진전할 때 이차 균열의 모양이 반원이라기 보다는 일반적으로 반타원형으로 생각할 수 있다. 균열이 진전하는 순간 이차 균열의 형상을 Fig. 5에 나타낸 바와같이 단축의 반경이 a 이고 장축의 반경이 C 인 반타원형으로 가정하자. Irwin[17]에 의하면 이러한 반타원형 균열에서의 임계응력 σ_E 와 반지름이 a 인 반원형 균열에서의 임계응력 σ_S 의 비 Z 는 다음과 같이 주어진다.

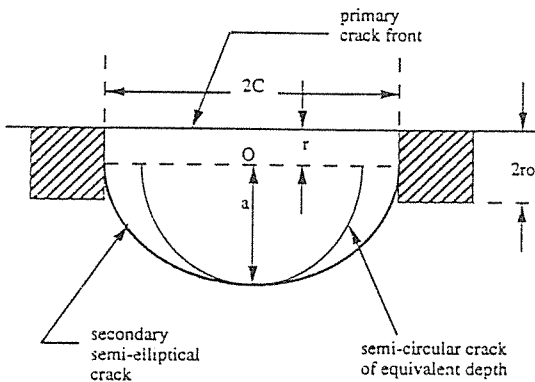


Fig. 5. A semi-elliptical secondary crack.

$$Z = \frac{\sigma_E}{\sigma_S} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$= \int_0^{\pi/2} \left[\sin^2 \phi + \left(\frac{a}{C} \right)^2 \cos^2 \phi \right]^{\frac{1}{2}} d\phi$$

Fig. 6에 a/C 값에 따른 Z 값을 나타내었다. 이 값을 이용하여 σ_E 를 나타내면,

$$\sigma_E = Z \sigma_S \quad \dots\dots\dots (20)$$

로 주어지고 균열이 진전하는 순간 σ_E 는 최대치가 되어야 하므로 다음 조건이 만족해야 한다.

$$\frac{d\sigma_E}{da} = Z \frac{d\sigma_S}{da} + \frac{dZ}{da} \sigma_S \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$= 0$$

Fig. 4와 Fig. 6에 보인 결과를 수치해석적인 방법으로 이용하면 r/C 가 변함에 따라 식 (21)이 만족할

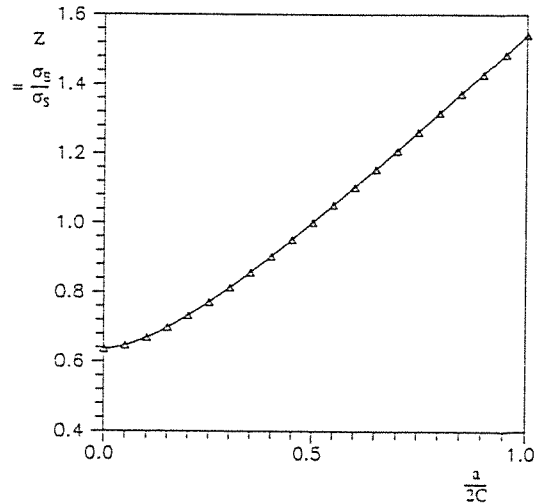


Fig. 6. The flaw shape parameter, Z .

때의 a/C 값을 구할 수 있고 식 (20)를 이용해서 반타원형 이차 균열이 진전할 때의 임계응력 σ_E 를 구할 수 있다. Fig. 7에 첨가물의 부피비에 따라 변하는 이차 균열의 모양을 나타내었다. 첨가물의 부피비가 작을 때는 거의 직선에 가깝고 첨가물의 부피비가 커질수록 이차 균열의 모양이 점차 반원형에 가까워짐을 알 수 있다. Fig. 8에 반타원형 이차 균열의 임계응력을 순수한 재료의 임계응력과 비교해서 나타내었다. 이차 균열의 모양을 반원으로 가정한

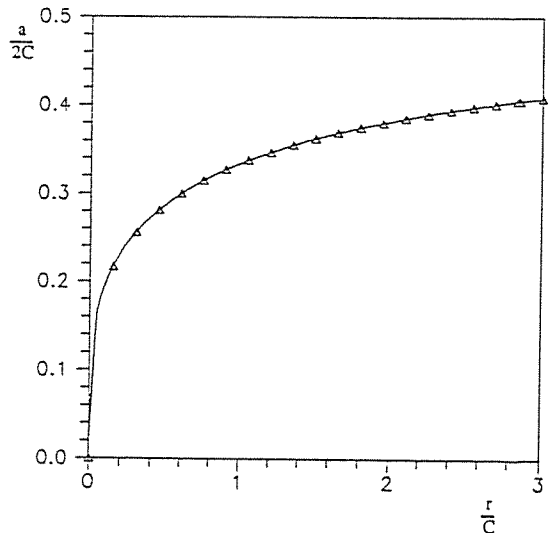


Fig. 7. Crack shape at breakaway.

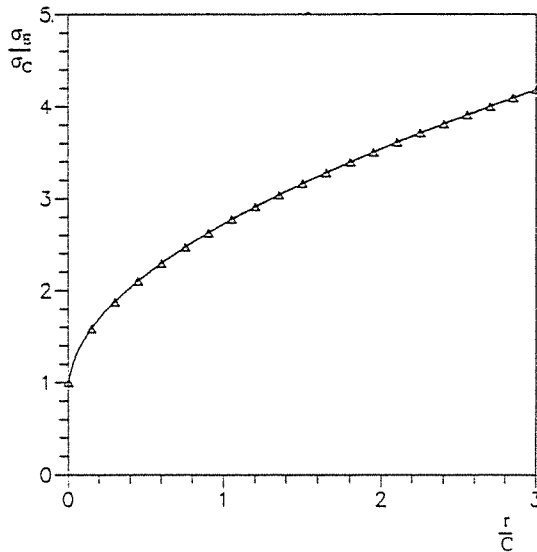


Fig. 8. Stress to move semi-elliptical secondary crack.

경우보다 반타원형으로 가정했을 때 재료의 파괴인성치가 조금 줄어드는 결과를 얻는다.

2-3. 그 밖의 고려해 주어야 할 인자들

지금까지의 해석 과정에서는 균열 선단에 이차 균열이 하나 존재하는 것으로 가정했으나, 실제로는 근처의 입자들에 의해 여러개의 이차 균열이 한꺼번에 존재할 수 있다. 입자가 균일하게 분포되어 있고 균열 선단을 따라 생기는 이차 균열이 한 평면 위에 있다고 가정하면 Paris와 Sih[18]에 의해 주어진 다음의 식을 이용해 고려해 줄 수 있다. Fig. 9에 보인 것과 같이 균열 선단의 길이가 $2C$ 인 균열이 $2W$ 의 간격을 두고 규칙적으로 존재할 때의 임계응력 σ_F 와 한 개의 균열만 존재할 때의 임계응력 σ_E 의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_E} = \left[\frac{\pi}{2 \left(1 + \frac{W}{C} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \tan \left[\frac{\pi}{2 \left(1 + \frac{W}{C} \right)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (22)$$

첨가한 입자의 형상이 사각형일 때 W/C 값과 r_0/C

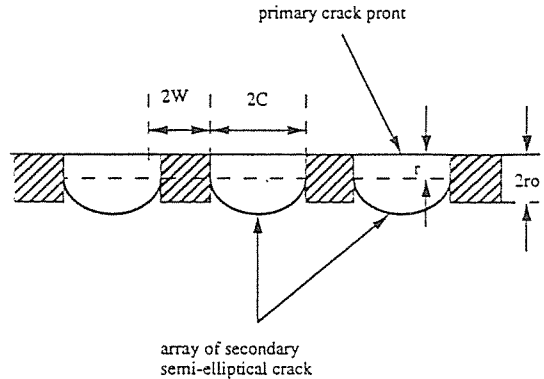


Fig. 9. Array of secondary cracks.

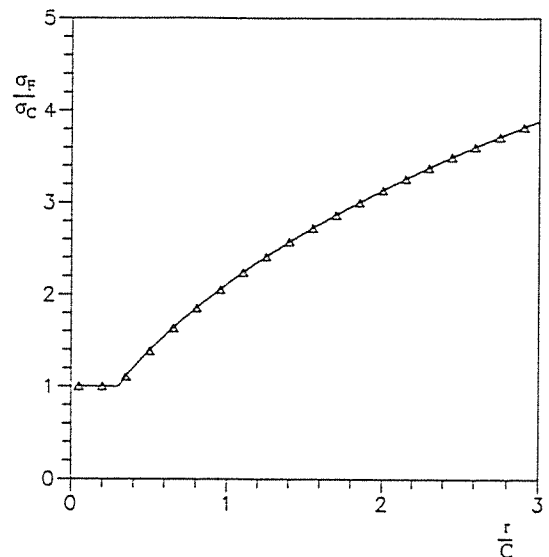


Fig. 10. Critical stress considering the interaction between secondary cracks.

값이 같다고 가정하고 위의 식을 고려해서 해석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 한 개의 이차 균열만을 고려했을 때보다 임계응력이 줄어드는 것을 알 수 있다.

또, 지금까지는 균열 진전이 일어나는 순간의 주 균열 선단과 이차 균열의 원점간의 거리를 r 로 가정했는데, 실제로는 재료와 입자의 종류에 따라 달라지므로 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$r = k r_0 \quad (0 \leq k \leq 2) \quad \dots\dots\dots (23)$$

입자의 형상이 사각형일 때는 r 값이 변해도 입자 사이의 간격은 일정하므로 r/C 값만 영향을 받으나 본 실험에 쓰인 페놀락 입자(phenolic bead)처럼 입자의 형상이 원형일 때는 r 값이 변함에 따라 r/C 와 W/C 값이 모두 영향을 받으므로 해석 과정이 약간 복잡해진다. Fig. 11과 같이 C_0 와 r_0 가 각각 입자 사이의 간격과 입자의 크기를 나타낼 때 $r = kr_0$ 일 때의 r/C 와 W/C 는 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{r}{C} = \frac{k}{\frac{C_0}{r_0} + [1 - \sqrt{k(2-k)}]} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$\frac{W}{C} = \frac{\sqrt{k(2-k)}}{\frac{C_0}{r_0} + [1 - \sqrt{k(2-k)}]} \quad \dots\dots\dots (25)$$

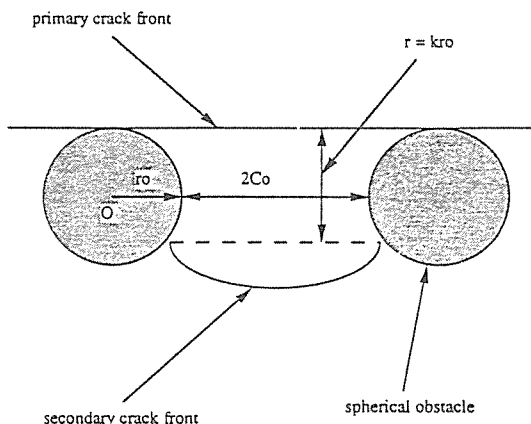


Fig. 11. A secondary crack between spherical obstacles.

$r_0/C_0 = 1$ 일 때 k 값이 변함에 따른 임계응력비의 변화를 Fig. 12에 그래프로 나타내었다. 사각형 입자의 경우는 k 값이 증가할수록 임계응력비가 증가하므로 $k = 2$ 인 경우만 고려하면 최대 임계응력을 구할 수 있으나 원형 입자일 때는 k 값이 증가함에 따라 임계응력비가 증가하다가 도중에 감소하므로 최대 임계응력을 갖는 k 값은 입자의 부피비에 따라 달라진다. 입자의 형상이 원형일 때 r_0/C_0 값이 변함에 따라 임계응력비가 최대가 되는 k 값을 Fig. 13에 나타내었다. 입자의 형상이 사각형인 경우는 언제나 $k = 2$ 일 때 최대값이 되지만 원형 입자일 때는 $1 < k < 1.5$ 일 때 최대 임계응력을 가짐을 알 수 있다.

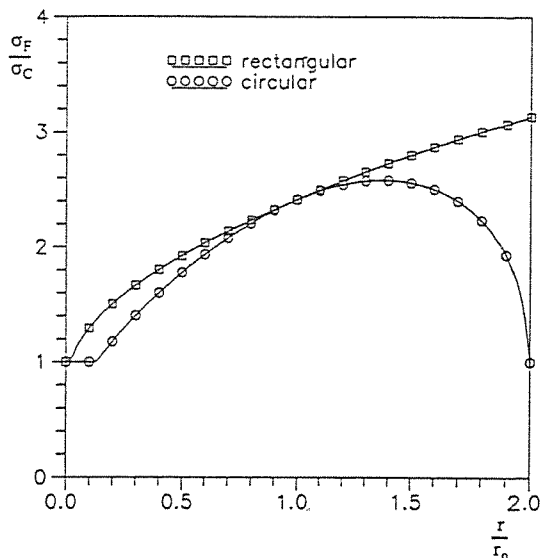


Fig. 12. Effect of variation of the distance between the primary crack front and the origin of secondary crack.

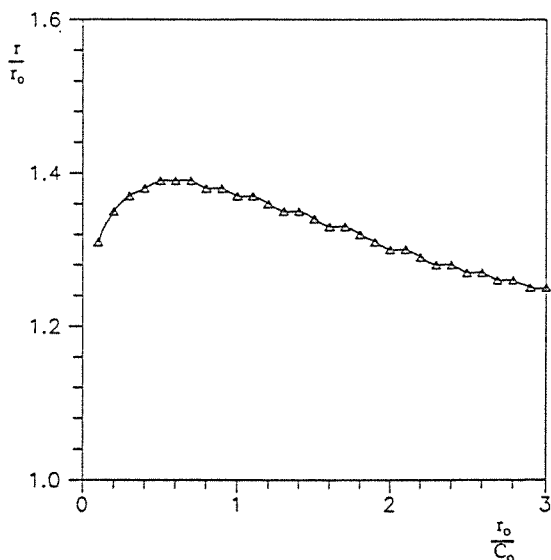


Fig. 13. Maximum stress position for impenetrable circular obstacles.

이것을 고려해서 r_0/C_0 값이 변함에 따라 얻을 수 있는 최대 임계응력비를 Fig. 14에 나타내었다. 실제 재료의 거동을 고려해 줄수록 강화되는 크기가 줄어들지만 여전히 첨가물의 부피비가 커짐에 따라 임계

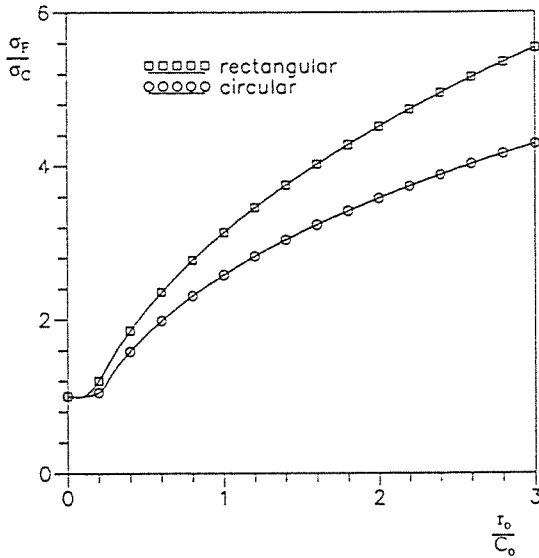


Fig. 14. Theoretically predicted values of σ_F/σ_C .

응력비가 강화되는 결과를 얻었다.

3. 실험

3-1. 시편의 제작

실험에 사용한 재료는 Table 1과 2에 나타내었다. 에폭시 수지(epoxy resin)는 SHELL EPIKOTE 828 Epoxy를 사용하였고 페놀수지 입자(phenolic bead)는 근본적으로 페놀수지 수지(phenolic resin)를 입자(powder)로 만든 것으로서(불활성 가스 분위기와

Table 1. Epoxy resin

Resin type	SHELL EPIKOTE 828 Epoxy
Cure agent	SHELL EPICURE : Methyl Endomethylene Tetrahydrophthalic Anhydride(NMA)
Accelerator	SHELL Benzyl Dimethyl Amide (BOMA)

Table 2. Specific gravity and mean particle size of phenolic bead

specific gravity	mean particle size(μm)
1.18	15 ~ 20

300°C의 고온 상태에서 처리되었음) 열적 안정성(thermal stability)이 우수하여 에폭시 수지와 좋은 반응성(high reactivity)을 가지고 있다. 이는 에폭시 수지에 또다른 종류의 특성을 가진 수지(resin)를 입자화하여 첨가하였을 때의 물성(material property) 및 기타 특성의 변화 여부를 연구하기 위하여 선택하였다.

3-1-1. 경화(curing) 과정

순수한 에폭시 시편을 만들 때에는 다음의 비율로 재료를 혼합한 후 40°C에서 약 15분간 잘 섞은 다음 알루미늄 몰드에서 100°C의 온도로 3시간 동안 경화한다.

resin 100g + NMA80g + BDMA 1.5g

여기서 NMA는 경화제로서 SHELL EPICURE사의 Nadic Methyl Anhydride이며, BDMA는 경화 촉진제로서 Benzyl dimethylamine이다. 에폭시 수지에 페놀수지 입자를 첨가한 재료의 시편은 다음과 같은 방법으로 제작하였다.

- 1) 에폭시 수지의 온도를 40°C 정도로 올린 후 15분 정도 유지한다. 이는 에폭시의 점성을 낮추어서 첨가되는 입자와의 혼합을 용이하게 하기 위함이다.
- 2) 에폭시 수지에 페놀수지 입자와 NMA를 같이 넣고 40°C의 온도에서 약 15분 정도 magnetic stirring 장치를 이용하여 페놀수지 입자들의 분포가 균일해지도록 섞는다.
- 3) BDMA를 1.5cc정도 첨가한다.
- 4) 혼합 과정에서 발생할 수 있는 기포를 없애기 위해 진공 용기(vacuum chamber)에 넣고 50°C의 온도에서 약 20분간 유지한다(degassing).
- 5) 알루미늄 몰드에 넣고 100°C의 온도에서 3시간 정도 경화한다.

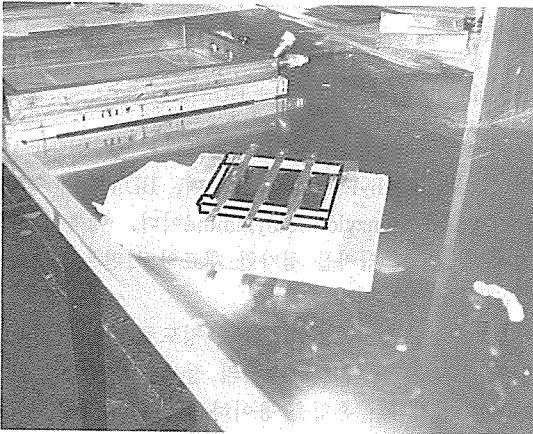
3-1-2. 예비 균열의 제조

에폭시 수지로 만든 CT 시험편의 파괴인성값은 균열 선단의 날카로움(sharpness)에 따라 크게 좌우된다. 예비 균열을 만들 때 피로 하중에 의한 방법은 에폭시와 같은 취약한 재료에는 거의 불가능하다. 따라서 종전에는 주로 blade tapping 방법을 사용하여

예비 균열을 만들었으나 균열 선단의 날카로움이 고르지 못해 실험 결과가 심하게 분산되는 경향이 나타났다. 본 연구에서는 이를 방지하기 위해 다음과 같이 몰딩 과정에서 예비 균열을 만드는 방법을 사용하였다.

1) 에폭시와 접착되지 않는 얇은(약 $25\mu\text{m}$) 삽입물(pink melinex)을 몰드의 바닥에 수직으로 부착한다.

2) 재료를 붓거나 경화하는 도중 삽입물이 움직이지 않도록 몰드의 상단에 지지대를 설치하고 삽입물을 지지대에 고정시킨다(Fig. 15(a)).



(a) Cured plaque with insert supporter

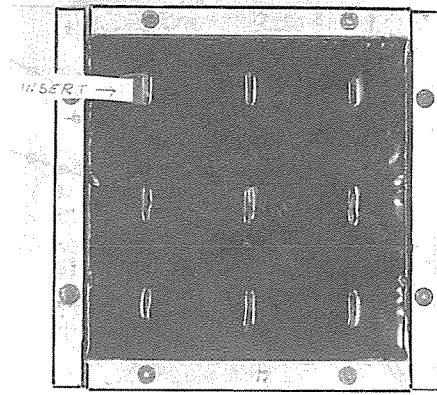
Fig. 15. Fabrication process of specimen.

3) 혼합된 재료를 붓고 경화한다.

위와 같이 하면 에폭시와 분리되어 있는 삽입물이 예비 균열의 역할을 하게 되므로 비교적 고른 예비 균열을 지닌 시편을 얻을 수 있다.

3-1-3. CT 시편의 제조

사용할 몰드의 크기는 $130 \times 130 \times 10 \text{ mm}$ 이고 실험에 사용할 CT 시편의 크기는 $40 \times 40 \times 8 \text{ mm}$ 이므로 한 번의 경화 과정을 거치면 9개의 시편을 얻을 수 있다. 경화 후 다이아몬드 톱(diamond saw)을 이용하여 가공하고 다시 150°C 의 온도에서 3시간 동안 후처리(post curing)하였다. Fig. 15(b)에 경화한 후의 시편의 사진을 보였다. Fig. 16은 실험에 사용한 시편의 형상이다.



(b) Cured plaque

Fig. 15. Fabrication process of specimen.

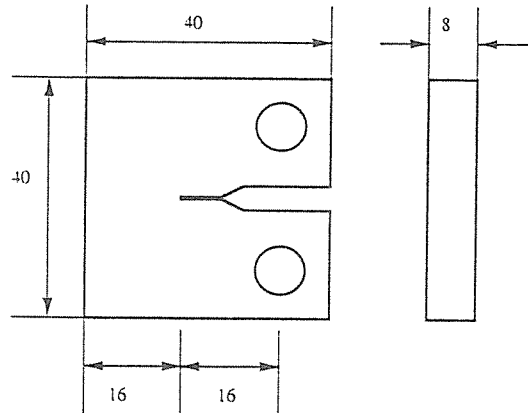


Fig. 16. Dimension of CT specimen.

3-2. 실험 방법

재료의 파괴인성치를 측정하기 위해 ASTM E399에 의거하여 INSTRON 1175 시험기로 실험하였다. 실험 모습을 Fig. 17에 나타내었다. 페놀수지 입자의 부피비를 6단계로 바꾸어 가며 각각의 부피비에서 9개의 시편을 사용하여 파괴인성치를 측정하고 파괴가 일어난 후 주사 전자 현미경(SEM)을 이용해 시편의 파단면을 관찰하였다.

3-3. 실험 결과

Fig. 18은 CT 시험편을 이용한 파괴인성치의 실험

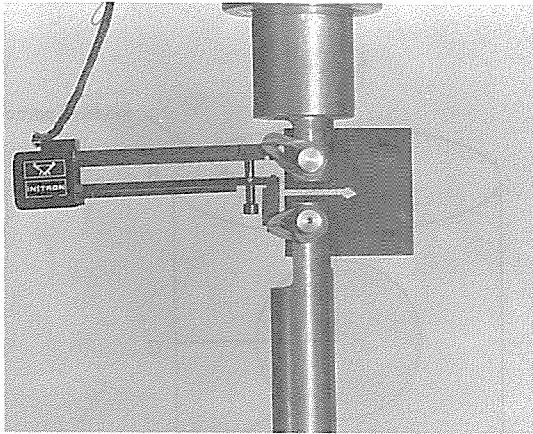


Fig. 17. Overview of test set-up for CT specimen.

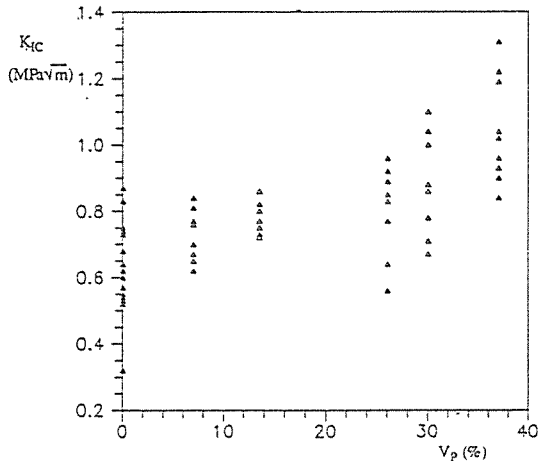


Fig. 18. Fracture toughness test results of CT specimens.

결과를 나타내고 있으며, 각각의 부피비에서 계산한 평균 파괴인성치의 실험 결과를 나타내고 있으며, 각각의 부피비에서 계산한 평균 파괴인성치(순수 에폭시 재료는 18개 시편으로부터의 평균값이며 나머지는 각각의 부피비에서 9개 시편의 평균치임)를 Fig. 19에 나타내었다. 고무 강화 에폭시(rubber toughened epoxy) 및 열가소성 수지에 비해 파괴인성의 강화 효과는 상대적으로 낮으나 일단 페놀수지 입자의 첨가에 의한 파괴인성의 강화 효과가 관찰되었으며, 페놀수지 입자의 부피비가 커질수록 재료의 파괴인성치가 증가하였다. 페놀수지 입자를 첨가한

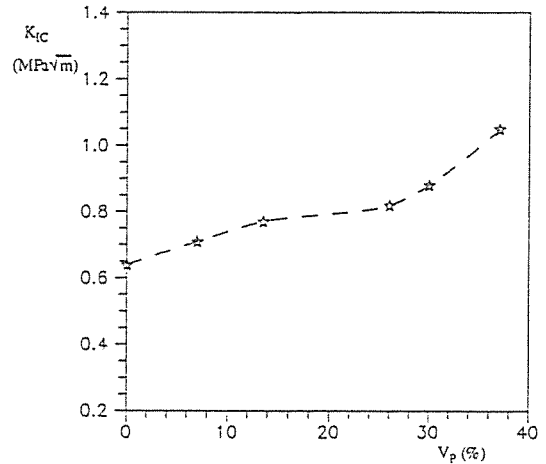
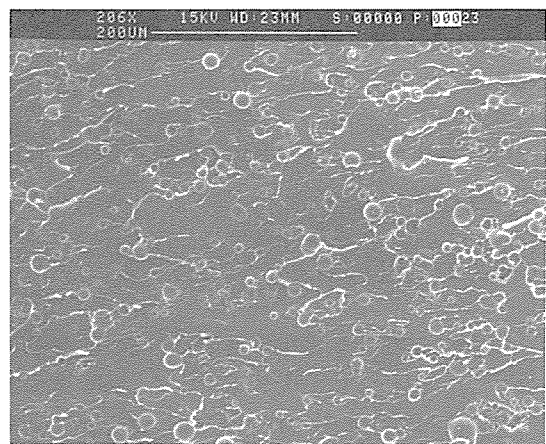


Fig. 19. Fracture toughness test results (mean value of nine specimens) of CT specimens.

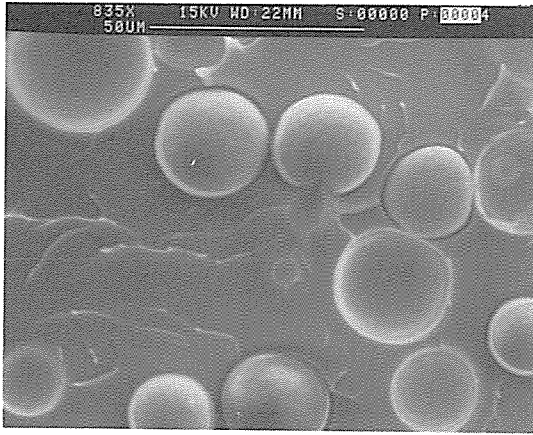
에폭시 재료의 파괴가 일어난 후 파단면을 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰한 파단면의 형상을 Fig. 20에 나타내었다. 206배 확대 사진에서 볼 수 있는 입자 주위의 꼬리(tail) 등은 crack pinning 현상에 의해 생긴 것들이며[1, 4, 5, 8] 첨가된 페놀수지 입자에 의해 균열 진전시에 심한 crack pinning 현상이 일어났음을 보여주고 있다. 835배 확대 사진에서 보이는 원형의 무늬들은 에폭시와 페놀수지 입자의 분리로 인해 만들어진 것이다. 대체로 크기가 비슷하고 분리면이 아주 매끄러웠다. 이는 모재 에폭시와 첨가된



(a) x 206

Tails showing crack pinning evidence.

Fig. 20. Fracture surfaces.



(b) x 835

Debonded particle showing poor bonding.

Fig. 20. Fracture surfaces.

페놀수지 입자(phenolic bead)와의 양호하지 못한 접착 관계를 보여주고 있다.

4. 입자 주위의 응력 해석

입자를 첨가한 에폭시에 하중이 가해질 때 입자 주위의 응력 분포를 FEM을 이용하여 해석하였다. 앞의 해석에서는 입자와 에폭시간의 결합이 crack pinning 현상이 충분히 진행될 때까지 분리되지 않는다고 가정했으나, 실제 재료의 결합 상태는 정확히 알 수 없다. 그래서 입자와 에폭시가 완전히 결합되어 있는 경우와 결합 상태가 좋지 않아 완전히 분리된 경우 두 가지를 가정하고 해석한 후 이를 이용하여 입자와 에폭시간의 결합 상태가 균열의 거동에 미칠 영향을 고찰해 보았다. 상용 FEM 프로그램인 ABAQUS를 사용하였다.

4-1. 모델링

에폭시 수지 내에 첨가된 페놀수지 입자의 분포가 균일하고 단위 형상이 규칙적으로 반복되는 모양을 가진다고 가정하면 한 개의 입자 주위의 응력 해석만으로 전체 재료 내의 응력 분포를 알 수 있다. 실제 재료의 경우에는 분포가 균일하다고 해도 입자의 배열 방법에 따라 반복되는 형상이 달라지고 아무리 간단한

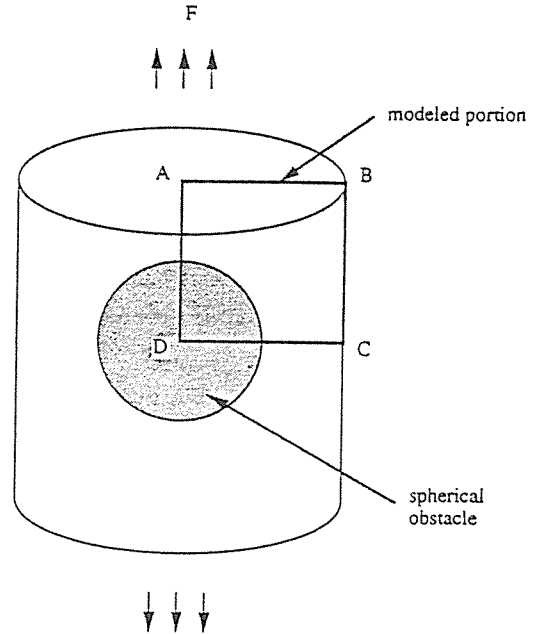


Fig. 21. A unit cell assumed as a cylinder.

모양으로 가정해도 정확히 해석하려면 3차원으로 모델링 해야 하나 이번 해석에서는 Fig. 21과 같이 반복되는 형상을 중앙에 입자가 들어 있는 원통형으로 가정하고 2차원 축대칭 문제로 모델링 하였다. Furno와 Nauman[19]에 의하면 이와 같은 가정의 해석 결과와 3차원 모델의 해석 결과가 크게 다르지 않음이 알려져 있다. 이 가정에 해석에 사용된 유

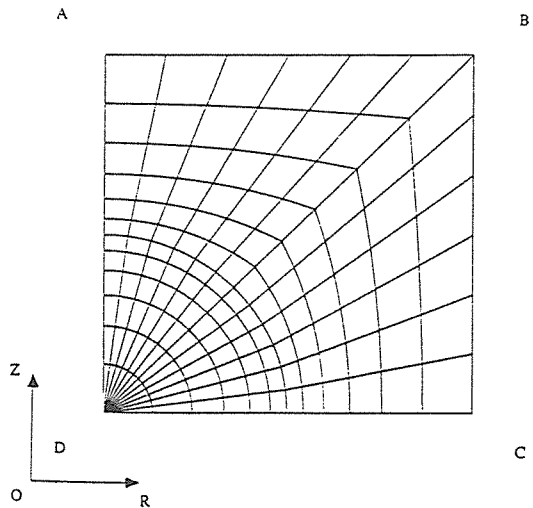


Fig. 22. FEM mesh.

한요소 모델을 Fig. 22에 나타내었다. 그림에 보인 모델은 r_0/C_0 값이 1인 경우이며 위와 같은 가정하에서 경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} AD : u_r &= 0 \\ DC : u_z &= 0 \\ BC : u_r &= \text{일정} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (25)$$

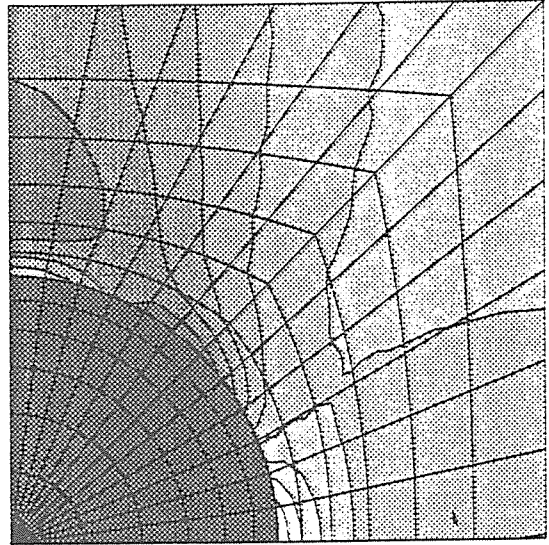
위에서 u_r 과 u_z 는 각각 r 방향과 z 방향의 변위를 나타내며 처음 두 조건은 모델의 대칭성에서 기인한다. 마지막 조건은 변형 후에도 BC가 직선으로 남아 있는 것을 의미하며 단위 형상이 계속 반복된다는 가정에서 기인한다. 입자와 에폭시 사이의 결합 상태는 완전히 결합되어 있는 경우와 완전히 분리되어 있는 경우 두 가지를 가정했고 완전히 분리된 경우에는 입자와 에폭시 사이에 경계 요소(interface element)를 사용하여 압축시에만 하중이 전달되도록 모델링했다. 두 물질의 물성치는 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Material properties of epoxy and phenolic bead

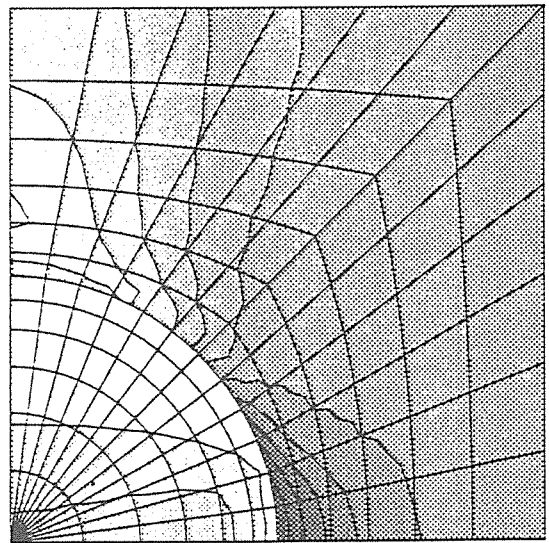
재 료	Young's modulus (GPa)	poisson's ratio
Epoxy resin	3.88	0.35
Phenolic bead	5.8	0.35

4-2. 결 과

모델의 경계 AB에 축 방향(z)으로 단위 길이 만큼의 변위를 가정하고 해석한 결과를 Fig. 23에 Mises 등가응력(equivalent stress)으로 나타내었다. 입자와 에폭시의 결합 상태가 매우 좋은 경우에는 대부분의 응력이 입자에 걸리는데 이는 페놀수지 입자의 탄성 계수가 에폭시 보다 약 1.5배 정도 큰데서 기인한다. 균열이 진전하게 될 에폭시 내부에서의 응력 분포를 보면 입자의 조금 윗 부분에 가장 큰 응력이 걸림을 알 수 있다. 이 모델은 입자 주위의 1/4만을 나타내고 나머지는 대칭적으로 생각할 수 있으므로 전체 재료를 생각하면 입자의 조금 위와 아랫 부분 즉, 입자와 입자들 사이가 가장 큰 응력이 걸리는 부분이 된다. 입자와 에폭시간의 결합력이 약해서



(a) Perfect bonding state



(b) Poor bonding state

Fig. 23. FEM analysis results.

완전히 분리되어 있다는 가정하에 해석한 결과에서는 입자 내부에는 거의 응력이 걸리지 않는다. 이미 마치 입자가 하나의 빈 공간(void)으로 작용하는 것과 유사한 결과이다. 에폭시 내부의 응력 분포를 보면 입자의 균분원(equator) 부근을 중심으로 가장 큰 응력이 걸림을 알 수 있다.

5. 고 찰

실험 결과를 이용해서 각 부피비에서의 파괴인성의 평균값을 구하고 순수한 에폭시의 파괴인성과 비교하여 Fig. 24에 이론적인 해석을 통해 예측한 결과와 비교해서 같이 나타내었다. 페놀수지 입자의 부피비가 증가할수록 파괴인성이 증가하는 경향은 일치하지만 실제로 강화되는 정도는 실험 결과가 이론적으로 해석한 결과에 못미침을 알 수 있다. 이는 이론적인 해석이 용이하도록 취해 주었던 가정과 실제 재료 거동간의 차이에서 기인할 것이다. 본 연구에서 crack pinning 현상의 해석시에 사용한 가정은 다음과 같다. 첨가된 입자는 크기가 일정하고 균일한 분포를 이루고 있다. 균열 선단과 입자가 만나 입자의 균분원에서 crack pinning 현상이 일어나며 이 결과 생긴 이차 균열은 인접한 이차 균열과 동일 평면상에 존재한다. 또, 첨가된 입자 내부로는 균열이 전진할 수 없으며 crack pinning 현상이 충분히 일어날 때까지 기지 재료와 입자의 분리(debonding)가 일어나지 않는다.

현미경을 이용한 파면 사진에서 위의 가정들을 확인할 수 있다. 입자의 크기가 균일하다는 가정과 입자가 균일한 분포를 이루고 있다는 가정은 정확히 맞지는 않지만 결과에 큰 영향을 미칠 정도는 아닌

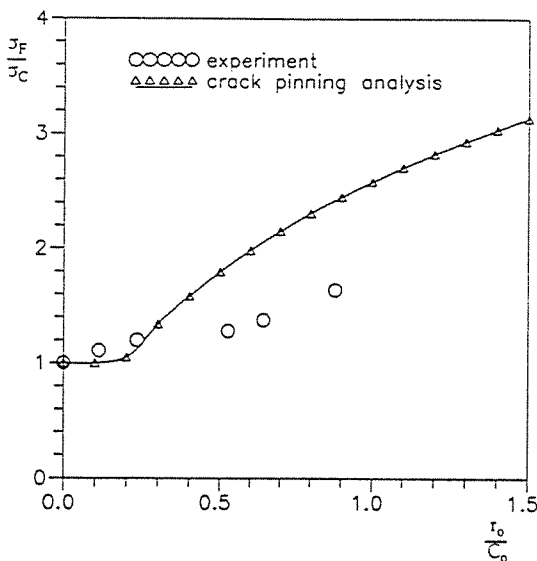


Fig. 24. Comparison of experimental results with predicted values.

것으로 사료된다. 입자 내부로 균열이 전진한 경우 (입자의 파단)도 파면 사진에서 찾아볼 수 없으므로 균열이 입자에 의해서 저지된다는 가정도 맞다고 볼 수 있다. 하지만 입자와 에폭시간의 결합 상태가 양호하다는 가정은 파면 사진과 FEM 응력 해석 결과에서 실제 재료의 거동과 매우 다르다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 23(a)에서 볼 수 있듯이 에폭시와 입자가 완전히 결합되어 있는 가정하에 해석한 결과에서는 에폭시 내부에서 응력이 가장 크게 걸리는 부분은 입자의 조금 위와 아랫 부분 즉, 입자들 사이의 공간이었다. 만약 실제 재료에서도 이와 비슷한 응력 분포를 가진다면 파괴가 일어난 단면에 입자가 만드는 흔적들이 뚜렷하진 않을 것이다. 또, 입자와 에폭시가 분리된 면도 에폭시가 떨어져 나간 흔적들이 남아서 거칠어지게 된다. 이는 Fig. 20에 보인 파면 사진과는 아주 다르다. 만약 실제 재료에서 입자와 에폭시간의 결합 상태가 별로 좋지 않아 쉽게 분리가 된다면 응력 분포는 Fig. 23(b)에서 처럼 입자의 균분원 부근에 가장 크게 걸리게 될 것이고 이 결과 파괴가 일어난 후 그 단면은 입자의 균분원을 중심으로 생기게 될 것이다. 그러므로, 파면 사진에는 입자가 남아 있거나 떨어져 나간 부분이 반구형으로 나타나고 결합력이 약하므로 분리도 쉽게 이루어져 분리면도 더 깨끗하게 될 것이다. 이것은 Fig. 20에 보인 파면 사진과 잘 일치하며 이는 이번 실험에 쓰인 시편에서 입자와 에폭시의 결합 상태가 그리 좋지 않았음을 의미한다. 이는 crack pinning 현상이 충분히 일어나기 전에 입자와 에폭시가 분리될 수 있음을 의미하며 실험 결과와 해석 결과간에 차이를 가져올 수 있는 요인으로 여겨진다.

Fig. 25에 Green[20]이 니켈(nickel) 입자를 유리질 모재(glass matrix)에 첨가하여 실험한 결과와 본 연구에서의 실험 결과를 같이 나타내었다. 니켈 입자의 부피비가 어느 이상 증가하면 재료의 강화 효과가 줄어드는데 모재와 첨가된 입자간의 결합 상태가 좋지 않은 점을 주원인으로 설명하고 있다. 이는 본 연구의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 본 연구의 결과와는 달리 Moloney 등[6, 7]은 crack pinning 현상에 의거한 이론적 예측값과 실제 실험을 통해 얻은 결과가 상당히 잘 일치함을 발표한 바 있다.

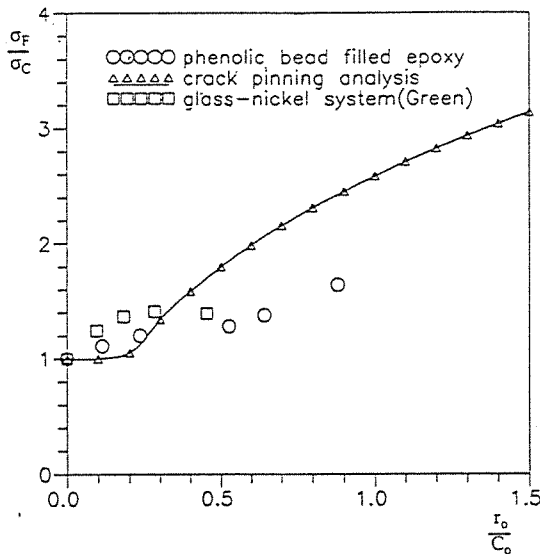


Fig. 25. Comparison of Green's experimental results with results of this study.

이들의 연구와 본 연구는 다음과 같은 차이가 있다. 본 연구에서는 유기 물질인 폴리머 입자를 사용하였고, 입자 모양이 구형이나, Moloney 등의 실험에서는 무기 물질인 세라믹 입자를 사용하였으며, 그 모양들이 불규칙하고 입자의 강성, 강도 등이 본 연구에서 사용한 페놀수지 입자에 비해 높은 점들이다. 따라서 이에 대해서는 좀 더 다른 연구가 필요할 것으로 사료된다.

균열 선단이 입자와 만나서 입자의 균분원 부근에서 crack pinning 현상이 일어난다는 가정은 문제를 평면적으로 해석하기 위해 취해주었으나 실제 재료에서 균열은 입자들 사이의 틈으로 진전할 수도 있고 정확히 균분원이 아닌 곳에서 입자와 만날 수도 있으며 그 과정에서 균열의 경로가 휘어질 수도 있다. 이는 crack pinning 현상이 일어나는 것을 방해하여 재료의 파괴인성이 강화되는 정도를 낮추는 원인이 되지만 이로 인한 균열 표면의 증가는 앞에서 논한 것처럼 재료의 파괴인성을 강화시키는 요인으로 작용하기도 한다. 그러므로, 본 연구에서 사용한 이차원 모델은 실제 재료의 거동과는 차이가 나며 이 점도 실험 결과와 해석 결과의 차이에 주요 원인으로 작용할 것이다. 또, 인접한 이차 균열이 동일 평면상에 존재

한다는 가정도 위에서 논한 불규칙적인 균열의 거동 때문에 실제 재료에서는 만족할 수 없다. 이는 파면 사진에서 볼 수 있는 많은 계단(step)들에 의해서도 알 수 있다.

이상의 고찰에서 실험 결과와 이론적 해석 결과가 다른 원인으로서는 이론적인 해석시에 취해 주었던 가정과 실제 재료 거동간의 차이임을 알 수 있으며, 특히 에폭시와 입자간의 낮은 결합력과 이차원 모델링의 한계에서 크게 기인했을 것으로 사료된다. 보다 정확한 해석을 위해서는 실제 재료에 가까운 삼차원 모델링을 해야 하고 에폭시와 입자간의 결합력을 높이는 방법을 활용한다면 재료의 파괴인성 강화에 더욱 효과적인 방법이 될 것으로 여겨진다.

6. 결 론

이상 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 에폭시 수지에 페놀수지 입자를 첨가하여 입자 강화 에폭시 복합재를 만드렸을 때 페놀수지 입자 강화에 의한 파괴인성치의 증가를 확인할 수 있었으며, 파괴인성 강화 기구(toughening mechanism)는 균열 진전시 발생하는 crack pinning 현상에 의한 것으로 관찰되었다. Crack pinning 현상의 이론적 해석에 의한 예측값과 실험에 의한 실험치와의 비교에서는 실험치가 낮게 나타났다. 이는 이론 해석시 모델링을 위한 가정과 실제 재료 거동 사이의 차이에서 비롯된 것으로 사료된다. 특히, 해석시 사용한 모델이 이차원이므로 실제 재료의 거동을 정확히 나타내지 못한다는 것과 입자와 에폭시간의 결합 상태가 좋지 않은 점이 주요 원인으로 여겨진다. 따라서 페놀수지 입자와 에폭시간의 결합 상태를 개선시키면 더욱 향상된 파괴인성 강화 결과를 얻을 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

1. F.F. Lange, "The Interaction of a Crack Front with a Second-Phase Dispersion", Phil. Mag., Vol.22, pp.983-992, 1970.
2. A.G. Evans, "The Strength of Brittle

Materials Containing Second Phase Dispersions", *Phil. Mag.*, Vol.29, pp.1327-1344, 1972.

3. R.J. Young and P.W.R. Beaumont, "Failure of Brittle Polymers by Slow Crack Growth", Part 2: Failure Process in a Silica Filled Epoxy Resin Composites, *J. Mat. Sci.*, Vol.12, p. 684, 1977.

4. J. Spanoudakis and R.J. Young, "Crack Propagation in a Glass Particle-Filled Epoxy Resin", Part 1: Effect of Particle Volume Fraction and Size, *J. Mat. Sci.*, Vol.19, pp.473-486, 1984.

5. J. Spanoudakis and R.J. Young, "Crack Propagation in a Glass Particle-Filled Epoxy Resin", Part 2: Effect of Particle-Matrix Adhesion, *J. Mat. Sci.*, Vol.19, pp.487-496, 1984.

6. A.C. Moloney, H.H. Kausch and Stiger, "The Fracture of Particulate-Filled Epoxide Resins", *J. Mat. Sci.*, Vol.19, p.1125, 1984.

7. A.C. Moloney, H.H. Kausch, T. Kaiser and H.R. Beer, "Parameters Determining the Strength and Toughness of Particulate-Filled Epoxide Resins", *J. Mat. Sci.*, Vol.22, p.381, 1987.

8. A.J. Kinloch, D.L. Maxwell and R.T. Young, "The Fracture of Hybrid-Particulate Composite", *J. Mat.*, Vol.20, p.4169, 1985.

9. W.D. Bascom, R.Y. Ting, R.J. Moulton, C.K. Riew and A.R. Siebert, "The Fracture of an Epoxy Polymer Containing Elastomer Modifier", *J. Mat. Sci.*, Vol.16, p.2657, 1981.

10. F.N. Cogswell and M. Hopper, "Environmental Resistance of Carbon Fobre Reinforced Polyether Ether Ketone", *Composites*, 3, p.251, 1983.

11. B.Z. Jang, J.Y. Liqu, L.R. Hwang, and W.K. Shih, "Structure-Property Relationships in

Themoplastic Particulate and Ceramic Whisker-Modeified Epoxy Resins", *J. of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.8, pp.312-333, 1989.

12. B.Z. Jang, J.Y. Liao, L.R. Hwang and W.K. Shih, "Particulate and Wisker Modifications of Matrix Resin for Improved Toughness of Fibrous Composites", *J. of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.9, pp.314-334, 1990.

13. J.K. Kim and R.E. Robertson, "Toughening of Themoset Polymers by Rigid Crystalline Particles", *J. Mater. Sci.*, Vol.27, pp.161-174, 1992.

14. D.J.- Green, P.S. Nicholson and J.D. Embury, "Fracture of a Brittle Particulate Composite", Part 2: Theretical Aspects, *J. Mat. Sci.*, Vol.14, pp.1657-1661, 1979.

15. R.A. Sack, "Extension of Griffith's Theory of Rupture to Three Dimensions", *Proc. phy. Soc.*, Vol.58, pp.729-736, 1946.

16. I.N. Sneddon, "The Distribution of Stress in the Neighbourhood of a Crack in an Elastic Solid", *Proc. R. Soc. A.*, Vol.187, pp.229-260, 1946.

17. G.R. Irwin, "Crack-Extension Force for Part-Through Crack on a Plate", *J. appl. Mech.*, Vol.29, pp.651-654, 1962.

18. P.C. Paris and G.C. Sih, "Stress Analysis of Cracks", *A.S.T.M. Spec. Tech. Publs.*, No. 381, pp.30-83, 1965.

19. J.S. Furno and E.B. Nauman, "Analysis of the Role of Adhesion in Composites that Contain Particles", *J. Mater. Sci.*, Vol.27, pp.1428-1434, 1992.

20. D.J. Green, P.S. Nicholson and J.D. Embury, "Fracture of a Brittle Particulate Composite", Part 1: Experimental Aspects, *J. Mat. Sci.*, Vol.14, pp.1657-1661, 1979.