

# 三维编织碳/酚醛复合材料研究进展

李茂源 陈晓妍 卢林 李奕臻 崔光 赵路  
曹淑波 王施达

(北京机电工程总体设计部, 北京 100854)

**文 摘** 航天装备面临着越来越严苛的热环境,对耐热材料的性能要求不断提高。三维编织碳/酚醛复合材料是一种综合性能优异的烧蚀耐热材料,并且得益于三维编织预制体的特殊结构而具有极佳的可设计性,能够实现耐热-结构一体化要求,随着编织工艺和成型工艺的不断发展,三维编织碳/酚醛逐渐成为航天领域热防护系统理想的候选材料。本文从三维编织碳纤维预成型体、酚醛树脂基体、成型工艺、复合材料耐烧蚀性能四个方面总结了三维编织碳/酚醛复合材料的相关研究进展。

**关键词** 三维编织,碳/酚醛,烧蚀材料

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.02.005

## Research Progress of 3D Braided Carbon/phenolic Composites

LI Maoyuan CHEN Xiaoyan LU Lin LI Yizhen CUI Guang ZHAO Lu  
CAO Shubo WANG Shida

(Beijing System Design Institute of Mechanical-Electrical Engineering, Beijing 100854)

**Abstract** Thermal environment for aerospace equipment is becoming more and more severe, which comes up with a strict requirement for thermal protection system. Three-dimensional (3D) braided carbon/phenolic composite is a kind of ablation material with excellent designability due to the special structure of 3D braided preform, which helps to realize the integration of heat-proof requirement and mechanical requirement. With the development of braiding and molding technology, 3D braided carbon/phenolic composite has gradually become an ideal candidate material for thermal protection system in aerospace field. This article summarizes the research progress of 3D braided carbon/phenolic composites from four aspects: 3D braided carbon fiber preform, phenolic resin matrix, molding process, and composite material ablation performance.

**Key words** 3D braiding, Carbon/phenolic, Ablation material

### 0 引言

碳纤维增强酚醛树脂复合材料是一种理想的烧蚀型热防护材料,具有优异的力学和烧蚀性能,能够适应不同热流环境,现已被用于空天飞机、弹道导弹、飞船返回舱的热防护系统。低密度碳/酚醛材料的代表是 PICA (Phenolic Impregnated Carbon Ablator),由酚醛树脂浸渍短切碳纤维毡层合体制成,密度和热导率较低,曾被用于星尘号返回舱热防护结构。但弹道导弹面临的短时高热流热环境和气流冲刷环境对热防护材料提出了更高的耐热和力学要求,三维编织碳/酚醛因其优异的力学、烧蚀性能和可设计性而成为理想的候选材料。

三维编织碳纤维织物是将连续纤维通过空间上的交叉编织形成的一体化结构,这种特殊结构使得

三维编织碳/酚醛复合材料具有更优异的烧蚀性能和力学性能,能更好地维持烧蚀型面<sup>[1]</sup>。随着超声速飞行器的不断发展,飞行器表面的气动热载荷对热防护系统提出了更加严苛的要求,耐热、结构一体化设计成为未来的趋势,三维编织碳/酚醛复合材料逐渐体现出它的优势。本文分别从三维编织纤维预成型体、酚醛树脂基体、成型工艺和三维编织碳/酚醛复合材料耐烧蚀性能四个方面介绍相关研究进展。

### 1 三维编织碳纤维预成型体

三维编织纤维预成型体技术发展于 20 世纪 70 年代,最早用于替代高温合金制备 C/C 复合材料飞机刹车片。三维编织复合材料具有优异的抗冲击性能和层间强度,是铺层结构的数倍或数十倍,因其更优异的力学性能和可设计性,很快被应用于航空、航天

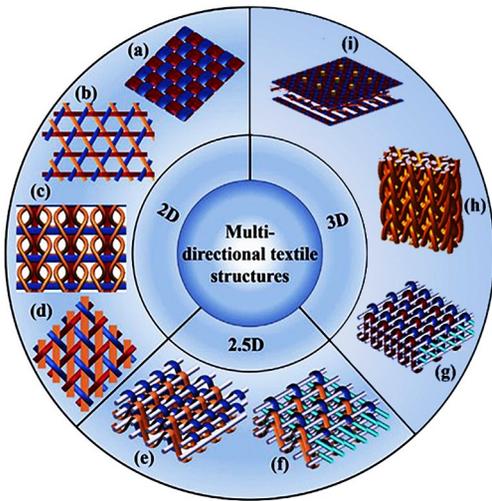
收稿日期:2022-03-06

第一作者简介:李茂源,1977年出生,研究员,主要从事航天器耐热结构成型工艺技术研究工作。E-mail: maoyuan\_li@163.com

等领域。三维编织预制体的结构设计是影响复合材料性能最主要的因素。

### 1.1 碳纤维预制体结构

碳纤维增强复合材料的一大优势就是可设计性,复合材料的性质与纤维的分布方式密切相关。碳纤维预制体的结构按照空间分布可以分为2D, 2.5D和3D结构,如图1所示<sup>[2]</sup>。



注:1)2D织物:(a)平纹织物,(b)三轴织造布,(c)衬纱针织物,(d)二维三轴编织织物;2)2.5D织物:(e)层间角联织物,(f)层间角联衬纱织物;3)3D织物:(g)三维正交机织物,(h)三维编织织物,(i)三维细编穿刺。

图1 纤维预制体形式<sup>[2]</sup>

Fig. 1 Classification of typical multidirectional textiles based on the dimension of preform structures<sup>[2]</sup>

2.5D预制体结构通过经纱穿插相邻两层纬纱在厚度方向形成互锁结构,使多层纤维成为一个整体纤维结构<sup>[3]</sup>。而三维碳纤维预制体的结构可以分为三维细编穿刺(stitching)、三维正交机织物(weaving)、三维针织物(knitting)、三维编织(braiding)、无纺布针刺三维预制体(non-woven)等,其中无纺布由于面内纤维不连续,力学性能较差,而其他预制体形式中纤维连续存在。

三维编织根据织物内部纱线的方向个数可以分为三维四向、三维五向、三维六向和三维七向编织。如图2(a)所示,编织纱具有四个方向的取向,因此被称为三维四向编织。三维五向编织在此基础上增加了沿编织方向的轴向纱,三维六向和七向编织分别增加了垂直于编织方向的一束轴向纱<sup>[4]</sup>。增加轴向纱可以提高对应方向上的强度,因此可以根据结构件受力设计编织方式<sup>[5]</sup>。相同的编织方式下可以改变的编织参数主要有纤维束细度、花节长度(Pitch length)、花节宽度(Pitch width)、纤维体积分数、编织角(Braiding angle  $\alpha$ )等<sup>[6]</sup>,如图3所示。

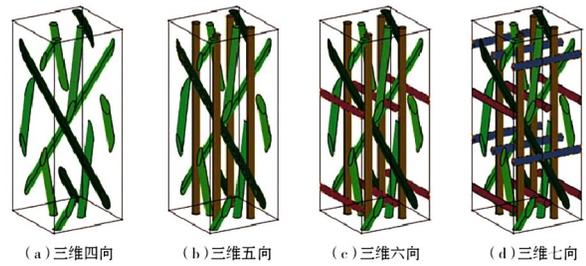


图2 三维编织结构示意图<sup>[4]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of 3D braided structure<sup>[4]</sup>

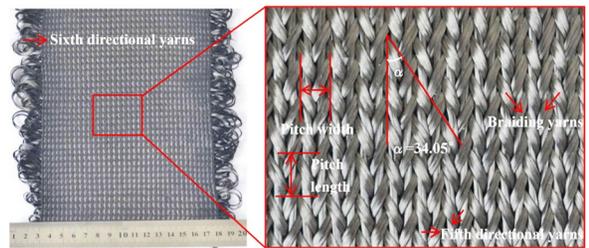


图3 三维六向编织织物表面结构示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the surface structure of three-dimensional six-directional braided fabric<sup>[7]</sup>

三维编织技术已经能够实现自动化成型,如图4所示。在编织过程中,三维编织基本结构单元可以随着零件的尺寸、形状的改变而改变,在保持纤维密度不变的前提下实现异形件编织<sup>[8]</sup>,如中空管<sup>[9]</sup>、工字梁<sup>[10]</sup>、T型梁<sup>[11]</sup>、圆锥套型<sup>[10]</sup>等异形结构,织物成型后不需要剪裁和加工,保留了连续纤维的强度。此外,通过减纱编织工艺可以实现变截面三维编织,实现变截面构件的净尺寸成型<sup>[12-13]</sup>。但自动化成型目前仅限于薄壁结构,对于厚壁和较为复杂的结构,仍需要通过半机械化的方式进行成型。当然,也可以利用铺缝技术将多块三维编织预成型体缝合,实现预成型体中嵌件及异型结构的一体化<sup>[14]</sup>。



图4 二维编织机与三维编织机<sup>[15]</sup>

Fig. 4 2D braiding machine and 3D braiding machine<sup>[15]</sup>

随着航天装备气动外形愈加复杂,隔热套整体性的优势也逐渐显现。对称、变厚度、大尺寸整体编织预成型体,将成为三维编织的未来发展方向。同时,针对外形结构复杂的预制体需要建立相应的编织质量评价方法,确保预制体编制质量的可靠性。

### 1.2 编织结构对复合材料性能影响

#### 1.2.1 力学性能

与平面层合板相比,三维编织预成型体牺牲了面内力学性能,换取更优异的层间性能、抗冲击性能和剪切性能,更适合复杂型面结构和具有承载要求的连接结构件的制备<sup>[4,16]</sup>。

三维编织复合材料的力学性能呈现出非常明显的各向异性。三维编织织物结构和编织角对力学性能影响极大。张迪等<sup>[17]</sup>人对比了不同编织方式(三维四向、三维五向、三维六向和三维七向)的碳纤维复合材料与碳纤维层合板的力学性能。当编织角较小( $20^\circ$ )时,三维五向编织复合材料由于纵向纱线的体积分数最大,纵向性能最优,但当编织角较大( $40^\circ$ )时,三维六向编织复合材料的纵向性能最优。在编织角较大时,基体与纤维在纵向加载时容易开裂,而三维六向编织结构中加入横向轴纱阻止了裂纹扩展。

同时编织过程一定会对纤维造成损伤,其损伤程度与编织复杂程度相关。在张迪等<sup>[17]</sup>人的研究中三维七向编织复合材料的编织结构最复杂,在编织时最容易损伤纱线,其力学性能与其他编织方式相比反而最差。

文献<sup>[17-23]</sup>研究发现当编织结构相同时,编织角越小,拉伸和压缩性能越强,剪切模量和强度越低,而当编织角较大时,三维编织复合材料在纵向加载中更容易发生基体和界面的剪切破坏。剪切性能主要由 $45^\circ$ 方向纤维的承载能力决定,因此编织角减小时,纵向拉压性能提升而剪切性能下降。

李典森<sup>[24]</sup>和李仲平<sup>[21]</sup>等人研究了三维五向碳/酚醛复合材料的纵向和横向压缩、拉伸性能,两种方向的加载造成了不同的破坏模式。纵向加载方式下以三维五向编织中纵向纤维承载为主,破坏模式表现为纤维屈曲、断裂,而横向加载下的破坏模式以基体和界面的剪切破坏为主。此外,编织复合材料的压缩性能具有明显的温度效应,温度升高,复合材料界面弱化,导致压缩性能降低。

三维编织复合材料具有优异的冲击性能。在高应变速率拉伸测试中,与机织和针织预制体相比,三维编织复合材料具有最高的破坏应力和应变<sup>[25]</sup>。一些学者<sup>[18,26-29]</sup>利用霍普金森杆测试高速冲击下三维编织复合材料的纵向与横向压缩性能,三维编织复合材料的冲击性能具有明显的应变速率敏感性,随着应变率增大,压缩强度明显提升。对于相同编织方式来说,编织角增大,其横向和纵向的冲击性能均降低。

总的说来,与二维预制体相比,三维编织复合材料力学性能的可设计性更强,但各方向性能关联程度也更大,在织物结构设计时应予以更多的关注。

### 1.2.2 热物理性能

三维编织碳/酚醛材料多作为烧蚀耐热材料,热物理性能的优劣十分重要<sup>[30]</sup>。三维编织材料的热物理参数可以通过预制体结构进行一定程度的调整。程伟<sup>[31]</sup>、姜黎黎<sup>[32]</sup>和焦亚男<sup>[33]</sup>等人通过实验发现,三维四向和三维五向编织复合材料沿编织方向的等效热传导系数随着纤维体积分数的增加而增大,随着编织角的增大而减小。姚学锋等<sup>[34]</sup>人测试了三维编织复合材料沿编织方向的热膨胀系数,热膨胀系数随纤维体积分数的增加而减小,随编织角的增大而增大。

夏彪<sup>[35]</sup>、李典森<sup>[36]</sup>、卢子兴<sup>[37]</sup>等人采用有限元的方法研究了编织方式和编织参数对复合材料的等效热传导系数和热膨胀系数的影响,轴向纱线的增加使得对应方向的热导率增加,热膨胀系数降低。GUO<sup>[38]</sup>建立模型模拟三维多向复合材料的热膨胀系数,并预测热膨胀系数随编织角的变化趋势,为三维编织复合材料热物理性能设计提供了理论依据。

目前已有大量研究探索不同的碳纤维编织结构对复合材料性能的影响,在这些研究的基础上,可以根据结构件的受力环境和热环境对三维编织预制体的编织方式、编织角、纤维体积分数等参数进行相应设计<sup>[6]</sup>,实现结构和性能的匹配,充分体现复合材料的可设计性。

## 2 酚醛树脂基体对复合材料性能的影响

### 2.1 酚醛树脂烧蚀耐热机理

对于导弹端头、航天飞行器再入舱外表面、火箭发动机喷管等高热流、高焓值环境下的结构,烧蚀耐热几乎是唯一可行的耐热方法。酚醛树脂结构中芳环数量多,分子链之间存在较高的内聚力,因此体现出显著的耐热性和抗氧化性<sup>[39]</sup>,是一种性能优异的烧蚀材料。酚醛树脂在 $300^\circ\text{C}$ 以上开始分解,通过热分解吸收大量的热量形成具有一定强度的碳化层,残碳率约60%左右。

酚醛树脂烧蚀过程中可以分为四层:烧蚀层、碳化层、裂解层和原始材料层,如图5所示。烧蚀层是最外层,与气动环境接触,直接承受高温气流的剥蚀;烧蚀层以下是酚醛树脂高温裂解后形成的碳化层;在碳化层以下,温度稍低,酚醛树脂出现裂解倾向,产生小分子形成孔洞,形成裂解层;裂解层以下为不受温度影响的原始材料层。理想情况下,应该尽量增大碳化层的形成倾向,控制烧蚀层的烧蚀速率,利用碳化层实现隔热、辐射热、防冲刷等功能。

酚醛树脂的性能直接决定了复合材料的耐烧蚀性能和力学性能,其中酚醛树脂的成炭特性直接决定了烧蚀后成炭率的高低和碳化层的坚硬程度,可以用树脂残碳率来表征静态条件下树脂的烧蚀性能好<sup>[41]</sup>。酚醛树脂中因含有较多的亚甲基和醚键,

在高温下容易裂解成小分子,往往需要对酚醛树脂进行结构改性或增加填料,提高酚醛树脂的残碳率与热分解温度。

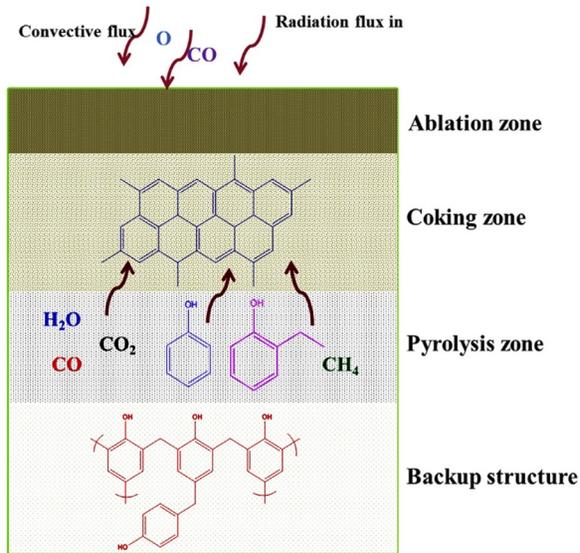


图5 烧蚀材料烧蚀过程机理图<sup>[40]</sup>

Fig. 5 Mechanism diagram of ablation process of ablative materials<sup>[40]</sup>

## 2.2 酚醛树脂结构改性

在酚醛树脂分子链中引入结构稳定的芳杂环结构,可以提高酚醛树脂的耐热性。可引入的芳杂环结构主要包括酚类(邻苯基苯酚、间苯二酚)<sup>[42]</sup>、醛类(如对苯二醛、水杨醛、苯甲醛)<sup>[43]</sup>等。此外,与双马来酰亚胺<sup>[44]</sup>、邻苯二甲腈树脂<sup>[45]</sup>等耐热性高的树脂单体共聚、共混也可以提高酚醛的耐热性。

通过在酚醛树脂分子链上引入金属或无机非金属原子可以生成高键能的化学键,或者使材料在使用过程中原位生成耐高温、抗氧化的陶瓷类物质可以提高树脂基体的耐热性和成碳率,常使用的改性酚醛种类包括硼改性酚醛树脂<sup>[46]</sup>、硅改性酚醛树脂<sup>[46]</sup>、钼改性酚醛树脂<sup>[47]</sup>、锆改性酚醛树脂<sup>[47]</sup>等。一般改性后酚醛树脂的800℃残碳率可提高至65%~75%。

## 2.3 酚醛树脂颗粒改性

为了进一步改善基体耐烧蚀性能,在酚醛树脂中添加颗粒填料,可以快速提高树脂基体性能。常见的树脂填料包括氧化石墨烯<sup>[47]</sup>、碳纳米管<sup>[48-50]</sup>、炭黑<sup>[48]</sup>、 $C_3N_4$ <sup>[40]</sup>、 $SiC$ <sup>[49,51]</sup>、 $ZrB_2$ <sup>[51]</sup>、 $TiB_2$ <sup>[52]</sup>、 $ZrC$ <sup>[53]</sup>、 $Al_2O_3$ <sup>[54]</sup>、 $ZrSi_2$ <sup>[55]</sup>等,主要可以分为碳材料和无机陶瓷材料两类。碳纳米管等碳材料的加入可以提高树脂的室温强度和热导率,帮助基体更快地分散热量,提高基体的抗烧蚀性能<sup>[56]</sup>。此外,有研究发现,碳纳米管在酚醛树脂石墨化过程中起到成核剂的作用,加快石墨微晶的形成,有助于提高酚醛树脂的烧蚀性能<sup>[50]</sup>。无机陶瓷材料主要包括硅化物、碳化物、硼化物和氧化物,这些陶瓷材料一般具备高熔点和较好

的抗氧化性,在高温下氧化形成熔融的玻璃态对材料进行保护<sup>[46]</sup>。但是,由于预制体孔隙结构对大颗粒填料有过滤作用,经过颗粒改性的酚醛树脂目前很难应用于三维编织材料成型。可以通过颗粒纳米化或增大纤维预制体的孔隙来实现含颗粒改性树脂的注射填充,也可以通过在预制体中引入颗粒实现离位改性,但其成型尺寸和添加量都被限制在很小的范围内。如何在高纤维体积分数的耐热复合材料中引入高颗粒填充量改性的基体,仍是困扰研究人员的一大难题。

## 3 三维编织碳/酚醛成型工艺

复合材料成型主要可以采用模压成型、缠绕成型、拉挤成型、热压罐工艺和液体成型工艺等,需要根据增强材料形式和制件结构特点选择合适的工艺成型。三维编织碳/酚醛复合材料可以通过编织结构的设计实现复杂结构的净尺寸整体成型,适合采用液体成型工艺。

### 3.1 液体成型工艺

传统碳/酚醛大面积耐热层常使用布带缠绕成型,制件层间性能差,为了提高抗冲刷能力往往需要增加耐热层厚度<sup>[41]</sup>。织女星火箭的I级固体发动机的P80喷管<sup>[57]</sup>抛弃了传统的缠绕成型的二维碳/酚醛耐热层设计,采用液体成型的三维预制体碳/酚醛结构,解决了二维结构易分层的问题。

三维编织碳纤维预制体作为增强体可以提高耐热材料层间性能,一般采用液体树脂成型工艺,如树脂传递模塑(RTM)和真空辅助树脂传递模塑工艺(VARTM),这些工艺制备周期短,成本较低<sup>[58]</sup>,且制件表面精度高,适合净尺寸成型<sup>[15]</sup>。RTM工艺主要的过程为:将纤维预成型体放入密闭模具中,用压力将树脂注入模腔,实现对纤维的完全浸渍,最后加热固化。VARTM工艺比RTM工艺多了在树脂注射之前将模具内部抽真空的步骤,辅助树脂浸渍纤维预制体。

在航天领域,RTM和VARTM工艺可以用于制备结构复杂的弹头、弹翼、火箭发动机壳体和其他耐热烧蚀部件等,如米诺陶IV运载火箭外壳<sup>[59]</sup>、Blood-hound导弹的鼻锥和Concord导弹自动瞄准头的整流罩<sup>[60]</sup>等。

### 3.2 影响工艺质量的关键因素

酚醛树脂常温下黏度较低,适合采用液体成型工艺,但酚醛树脂固化过程中羟甲基发生缩合反应会产生小分子水分,水分残留在制件中形成缺陷将影响制件的力学性能,因此固化过程中第一阶段的预固化温度一般在100℃以下,防止水分快速挥发形成孔隙<sup>[15]</sup>。

SLADE等<sup>[61]</sup>人研究了RTM工艺中预制体内树脂的充实流动过程,提出了树脂流动充实的双尺度模型,为优化预制体和工艺参数的设计提供了理论基础。预

制体渗透率的测定可以帮助确定工艺时间,预测模具内树脂的流动填充情况<sup>[62]</sup>。周胜兵等<sup>[63]</sup>人测试了三维编织预成型体厚度方向的渗透率,发现织物种类与织物结构均会影响预制体的渗透率。蒋金华<sup>[64]</sup>研究了预制体结构对树脂流动的影响,并通过仿真树脂流动充模过程对成型工艺参数(压力、注入口及流道分布等)进行优化。当预制体纤维体积分数过高时,会使预制体渗透率下降,树脂不能完全浸润预制体,造成复合材料内部孔隙缺陷较多,力学性能下降<sup>[65]</sup>。此外在装模和树脂注射阶段,织物可能会因为剪切力的作用出现变形,纤维束之间相互挤压使得纤维滑动至相对稳定的位置,因此在设计织物结构、RTM 模具工装以及注胶入口时需要考虑减少树脂入射时对织物的冲刷剪切作用<sup>[66]</sup>。

随着三维编织构件的尺寸逐渐增大,对于注射过程的模拟仿真尤为重要。攻关仿真不仅可以避免制件中可能的缺陷,同时可以极大地提高大尺寸构件的注射成型效率。此外,可以通过仿真模拟流动填充顺序控制,部分解决非对称结构非均匀收缩产生残余应力对制件的影响。

#### 4 三维编织碳/酚醛复合材料耐烧蚀性能

三维编织碳/酚醛复合材料的烧蚀性能水平,体现了研究单位的防热技术水平,一般作为重要技术秘密严加保护,因此关于三维编织碳/酚醛复合材料抗烧蚀性能的公开研究数据较少。ZHANG 等<sup>[1]</sup>人采用等离子风洞研究了三维五向编织碳/酚醛与三种低密度酚醛基体烧蚀材料的烧蚀性能。三维五向编织碳/酚醛在  $150 \text{ kW/m}^2$  的低热流密度和空气氛围下,线烧蚀率为  $4.33 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ ,与其他烧蚀材料相比,三维五向编织碳/酚醛的密度虽然最高,但线烧蚀率最低,且在力学性能上有显著优势,更容易实现烧蚀形面可控的烧蚀过程,实现防热结构一体化。

姚承照等<sup>[67]</sup>人测试了三维四向和三维五向编织碳/酚醛的烧蚀性能,发现在相同的纤维体积分数下,三维五向编织碳/酚醛比三维四向编织碳/酚醛具有更好的烧蚀性能,烧蚀量小且烧蚀表面平整。三维五向编织中轴向纱的存在不仅提高了复合材料轴向的力学性能,也增强了与其他纱线间的作用力,使复合材料对烧蚀过程中的气焰抵抗能力增强。HUANG 等<sup>[68]</sup>人采用阳极氧化的方法对三维编织碳纤维预制体进行表面处理,提高碳纤维与酚醛树脂基体间的界面性能,阳极氧化处理后三维编织碳/酚醛的层间剪切强度提高了 20%,线烧蚀率降低了 10.7%。

北京机电工程总体设计部研究了 5 种不同编织参数的三维五向织物与 12 种改性酚醛树脂对三维编织碳/酚醛复合材料烧蚀性能的影响,复合材料通过 RTM 成型并进行风洞考核。研究发现三维五向编织织物的编

织密度越大,基体碳化层更不容易被剥蚀,烧蚀性能更好,优选组合的线烧蚀率约为  $0.25 \text{ mm/s}$ 。

#### 5 结语

航天装备高焓值、高热流、强气流冲刷的极端热环境,需要三维编织碳/酚醛材料的防护,目前和未来较长的一段时间内无法被替代,但目前针对性的研究不多。随着材料精细化设计的需求不断提高,对三维编织碳/酚醛复合材料的发展也提出了新的要求:

(1) 航天领域热防护结构多体现对称、变厚度、大尺寸的特点,针对复杂外形结构的三维编织预制体结构与评估、大尺寸整体编织技术、三维编织预制体自动化成型等方面会有较强的研究需要;

(2) 酚醛树脂基体的耐烧蚀改性目前已经比较成熟,但改性酚醛树脂与三维编织复合材料液体成型工艺的适配性研究亟待开展,尤其是解决高颗粒填充量改性基体在高纤维体积分数防热复合材料液体成型中应用的问题;

(3) 在成型工艺方面,随着制件尺寸和复杂度的提高,需要加强仿真在成型工艺设计中的应用,同时 RTM 快速成型方法也需要开展相应的研究工作;

(4) 在复合材料耐烧蚀性能方面,需要加强对烧蚀机理和复合材料结构-性能关联规律的研究,为材料设计提供数据支撑。

#### 参考文献

- [1] ZHANG J, FANG G D, YANG L W, et al. Comparison of ablative and compressive mechanical behavior of several PICA-like ablative materials[J]. Science China Technological Sciences, 2020, 63(8): 1478-1486.
- [2] LIU Y, CHOU T W. Additive manufacturing of multidirectional preforms and composites: from three-dimensional to four-dimensional[J/OL]. Materials Today Advances, 2020(5): 100045.
- [3] 傅华东. 防热/梯度吸波一体化酚醛基复合材料的制备及性能研究[D]. 武汉理工大学, 2020.  
Fu Huadong. Study on preparation and properties of phenolic-based composites with anti-thermal/gradient absorption integral[D]. Wuhan University of Technology, 2020.
- [4] 王一博, 刘振国, 胡龙, 等. 三维编织复合材料研究现状及在航空航天中应用[J]. 航空制造技术, 2017, 538(17): 78-85.  
WANG Yibo, LIU Zhenguo, HU Long, et al. Recent advancements of 3D braided composite and its applications in aerospace[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 538(17): 78-85.
- [5] AHMAD F, YUVARAJ N, BAJPAI P K. Effect of reinforcement architecture on the macroscopic mechanical properties of fibrous polymer composites: A review[J]. Polymer Composites, 2020, 41(6): 2518-2534.
- [6] 刘谦, 李嘉禄, 李学明. 三维编织工艺参数对复合材料拉伸性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1): 55-58.

LIU Qian, LI Jialu, LI Xueming. Influence of 3D braiding technology parameters on tensile properties of composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2000, 30(1): 55-58.

[7] HAN W F, LI D Sen, JIANG L. High-temperature properties and failure mechanism of 3D six-directional braided composites under out-of-plane compression [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(6): 2233-2244.

[8] 李静东. 三维异形整体编织技术及控制系统研究[D]. 天津工业大学, 2014.

LI Jingdong. Research on 3D abnormality overall braiding technology and control system[D]. Tianjin Polytechnic University, 2014.

[9] UOZUMI T, KITO A. Carbon fibre-reinforced plastic truss structures for satellite using braiding/resin transfer moulding process [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2007, 221(2): 93-101.

[10] 李嘉禄. 用于结构件的三维编织复合材料[J]. *航天返回与遥感*, 2007, 28(2): 53-58.

LI Jialu. Three dimensional braiding composites for structural components [J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2007(28): 53-58.

[11] 徐杰. T型截面三维编织关键技术的研究和编织设备的设计[D]. 东华大学, 2019.

XU Jie. Research on the key technology of t-section three-dimensional braiding and design the braiding equipment [D]. Donghua University, 2019.

[12] 刘兆麟, 刘丽芳, 俞建勇. 变截面三维编织复合材料的净形制备及弯曲性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(5): 677-683.

LIU Zhaolin, LIU Lifang, YU Jianyong. Net-shape preparation and bending performance of tapered 3D braided composites [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2012, 30(5): 677-683.

[13] KOSTAR T D, TSU-WEI C. A methodology for Cartesian braiding of three-dimensional shapes and special structures [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 2811-2824.

[14] 韦生文, 薛伟锋, 王亚锋, 等. 三维编织预成型体液体成型技术[C]//第二十一届全国复合材料学术会议(NCCM-21)论文集, 2021.

WEI Shengwen, XUE Weifeng, WANG Yafeng, et al. Liquid forming technology of 3D braided preform [C]// *Proceedings of the 21st National Conference on Composite Materials (NCCM-21)*, 2021.

[15] SUSANNA L, MARIO M. Advanced composite materials by resin transfer molding for aerospace applications [M]// *Composites and Their Properties*.

[16] 马全胜, 李学臻, 王玉琳, 等. 三维立体织物复合材料研究与进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(S1): 279-282.

MA Quansheng, LI Xuezhen, WANG Yulin, et al. Research and progress of 3D stereo fabric composite [J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(S1): 279-282.

[17] 张迪, 郑锡涛, 孙颖, 等. 三维编织与层合复合材料力学性能对比试验[J]. *航空材料学报*, 2015(3): 89-96.

ZHANG Di, ZHENG Xitao, SUN Ying, et al. Comparative investigation of mechanical properties between 3D braided and laminated composites [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015(3): 89-96.

[18] GAO X, SIDDIQUE A, SUN B, et al. Influence of braiding angle on multiple impact damages of 3-D braided composite along longitudinal direction [J]. *Applied Composite Materials*, 2019, 26(4): 1261-1280.

[19] WANG H, SUN B, GU B. Coupling effect of temperature and braided angle on compressive behaviors of 3D braided carbon-epoxy composite at low temperature [J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 51(18): 2531-2547.

[20] DU X bin, ZHU H, AI J, et al. Parameterized meso-scale modeling and experimental study on the tensile damage evolution and strength of 3D five-directional braided composites [J/OL]. *Materials and Design*, 2021, 205: 109702.

[21] 李仲平, 卢子兴, 冯志海, 等. 三维五向碳/酚醛编织复合材料的拉伸性能及破坏机理[J]. *航空学报*, 2007, 28(4): 869-873.

LI Zhongping, LU Zixing, FENG Zhimei, et al. Investigation of the tensile properties and failure mechanism of integrally-braided 5D carbon/phenolic composites [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2007, 28(4): 869-873.

[22] ZUO H M, LI D Sen, JIANG L. High temperature mechanical response and failure analysis of 3D five-directional braided composites with different braiding angles [J]. *Materials*, 2019, 12(21): 3506.

[23] ZUO H mei, LI D sen, JIANG L. Experimental study on compressive fatigue behavior and failure mechanism of 3D five-directional braided composites [J/OL]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 139(9): 106097.

[24] 李典森, 刘子仙, 卢子兴, 等. 三维五向碳纤维/酚醛编织复合材料的压缩性能及破坏机制[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(1): 133-139.

LI Diansen, LIU Zixian, LU Zixing, et al. Compressive properties and failure mechanism of three dimensional and five directional carbon fiber / phenolic braided composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(1): 133-139.

[25] MA P, GAO Z. A review on the impact tension behaviors of textile structural composites [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2015, 44(4): 572-604.

[26] HU M, ZHANG J, SUN B, et al. Finite element modeling of multiple transverse impact damage behaviors of 3-D braided composite beams at microstructure level [J/OL]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, 148(9): 730-744.

[27] LI D sen, LU Z xing, FANG D ning. Longitudinal compressive behavior and failure mechanism of three-dimensional five-directional carbon/phenolic braided composites at high strain rates [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 526(1-2): 134-139.

[28] 黄雄, 谭焕成, 刘璐璐, 等. 编织角和承载方向对三维四向编织复合材料动态压缩性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 823-833.

HUANG Xiong, TAN Huancheng, LIU Lulu, et al. Influence of braid angle and bearing direction on dynamic compressive properties of 3D four directional braided composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 823-833.

[29] LI D Sen, LU Z X, JIANG N, et al. High strain rate behavior and failure mechanism of three-dimensional five-directional carbon/phenolic braided composites under transverse compression[J/OL]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(2): 309-317.

[30] 翟军军, 王露晨, 孔祥霞. 三维多向编织复合材料温度效应综述: 热传导、热膨胀性质和力学响应[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2459-2478.

ZHAI Junjun, WANG Luchen, KONG Xiangxia. A review on temperature effect of 3D multi-directional braided composites: Heat conduction, thermal expansion properties and mechanical response [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2459-2478.

[31] 程伟, 赵寿根, 刘振国, 等. 三维四向编织复合材料等效热特性数值分析和试验研究[J]. 航空学报, 2002, 23(2): 102-105.

CHENG Wei, ZHAO Shougen, LIU Zhenguo, et al. Thermal property of 3D braided fiber composites: experimental and numerical results [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2002, 23(2): 102-105.

[32] 姜黎黎, 徐美玲, 李振国, 等. 三维编织复合材料热物理性能实验[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2734-2740.

JIANG Lili, XU Meiling, LI Zhenguo, et al. Experimental Investigation on thermal-physical properties of 3D braided composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2734-2740.

[33] 焦亚男, 李媛琪. 三维五向石英/环氧复合材料的热导性[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(4): 23-26.

JIAO Yanan, LI Yuanqi. Thermal conductivity of 3D five-directional braided quartz/epoxy composites [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(4): 23-26.

[34] 姚学锋, 杨桂, 姚振汉, 等. 编织结构复合材料热膨胀特性的实验研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 20-25.

YAO Xuefeng, YANG Gui, YAO Zhenhan, et al. Experimental study of thermal expansion behavior on braided structure composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 20-25.

[35] 夏彪, 卢子兴. 三维编织复合材料热物理性能的有限元分析[J]. 航空学报, 2011, 32(6): 1040-1049.

XIA Biao, LU Zixing. Infinite element analysis on thermo-physical properties of 3D braided composites [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(6): 1040-1049.

[36] 李典森, 卢子兴, 刘振国, 等. 三维五向编织复合材料导热性能的有限元分析[J]. 航空动力学报, 2008, 23(8): 1455-1460.

LI Diansen, LU Zixing, LIU Zhenguo, et al. Finite element analysis of thermal conductivity of three dimensional and five 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2022年 第2期

directional braided composites [J]. Journal of Aerospace Power, 2008, 23(8): 1455-1460.

[37] 卢子兴, 王成禹, 夏彪. 三维全五向编织复合材料弹性性能及热物理性能的有限元分析[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 160-167.

LU Zixing, WANG Chengyu, XIA Biao. Finite element analysis of elastic property and thermo-physical properties of three-dimensional five-directional braided composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 160-167.

[38] GUO F, YAN Y, HONG Y, et al. Prediction and optimization design for thermal expansion coefficients of three-dimensional n-directional-braided composites [J]. Polymer Composites, 2019, 40(6): 2495-2509.

[39] 黄发荣, 万里强. 酚醛树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2011.

HUANG Rongfa, WAN Liqiang. Phenolic resin and its application [M]. Chemical Industry Press Co., Ltd, 2011.

[40] MA Y, YANG Y, LU C, et al. Enhanced thermal resistance of carbon/phenolic composites by addition of novel nano-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J/OL]. Composites Science and Technology, 2019, 180(12): 60-70.

[41] 田谋锋. 高残碳RTM酚醛树脂的研制[D]. 北京理工大学, 2016.

TIAN Moufeng. Development of high char yield resole phenolic resin for transfer molding resin process [D]. Beijing Institute of Technology, 2016.

[42] 秦小婷, 刘育建, 张衍, 等. 苯基苯酚改性酚醛树脂的裂解性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(10): 11-15.

QIN Xiaoting, LIU Yujian, ZHANG Yan, et al. Study on the pyrolysis performance of phenyl-phenol modified phenolic resin [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2014(10): 11-15.

[43] 许国娟, 陈敬菊, 潘天池, 等. 酚醛树脂耐热改性的研究进展[J]. 复合材料科学与工程, 2021(8): 120-128.

XU Guojuan, CHEN Jingju, PAN Tianchi, et al. Research progress in heat-resistant modification of phenolic resin [J]. Composites Science and Engineering, 2021(8): 120-128.

[44] 曹鹏, 齐暑华, 理莎莎, 等. 双马来酰亚胺改性酚醛树脂的制备及其性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(12): 16-19.

CAO Peng, QI Shuhua, LI Shasha, et al. Study on preparation and properties for PF modified by BMI [J]. China Adhesives, 2011, 20(12): 16-19.

[45] 郭恒, 雷雅杰, 赵鑫, 等. 双酚A型双邻苯二甲腈/酚醛树脂共混体系研究[J]. 热固性树脂, 2011, 26(6): 31-34.

GUO Heng, LEI Yajie, ZHAN Xin, et al. Study on bisphenol-A phthalonitrile/novolac resins blends [J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(6): 31-34.

[46] 严钰轩, 李瑞珍, 王富强. 改性碳/酚醛隔热材料研究进展[J]. 固体火箭技术, 1-9(2021-12-01)[2022-03-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1176.V.20211130.1516.004.html>.

YAN Yuxuan, LI Ruizhen, WANG Fuqiang. Research progress of modified carbon/phenolic thermal protection and insulation composites [J/OL]. Journal of Solid Rocket Technology: 1-9

(2021-12-01) [2022-03-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1176.V.20211130.1516.004.htm>.

[47] 孙焱,涂晨辰,谈娟娟,等. 氧化石墨烯改性热固性酚醛树脂的热性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(1):89-93.

SUN Yi, TU Chenchen, TAN Juanjuan, et al. Study on thermal properties of graphene oxide modified thermosetting phenolic resin [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2018(1):89-93.

[48] NATALI M, MONTI M, PUGLIA D, et al. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: A comparative study[J/OL]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(1):174-182.

[49] SAGHAR A, KHAN M, SADIQ I, et al. Effect of carbon nanotubes and silicon carbide particles on ablative properties of carbon fiber phenolic matrix composites[J/OL]. *Vacuum*, 2018, 148:124-126.

[50] YUM S H, KIM S H, LEE W Il, et al. Improvement of ablation resistance of phenolic composites reinforced with low concentrations of carbon nanotubes[J/OL]. *Composites Science and Technology*, 2015, 121(10):16-24.

[51] XU F, ZHU S, HU J, et al. Ablation behavior of a carbon fabric reinforced phenolic composite modified by surface-decorated  $ZrB_2/SiC$ [J]. *Materials*, 2020, 13(2):256.

[52] DING J, SUN J, HUANG Z, et al. Improved high-temperature mechanical property of carbon-phenolic composites by introducing titanium diboride particles[J/OL]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 157(8):289-294.

[53] SRIKANTH I, PADMAVATHI N, KUMAR S, et al. Mechanical, thermal and ablative properties of zirconia, CNT modified carbon/phenolic composites[J/OL]. *Composites Science and Technology*, 2013, 80(3):1-7.

[54] PAGLIA L, GENOVA V, MARRA F, et al. Manufacturing, thermochemical characterization and ablative performance evaluation of carbon-phenolic ablative material with nano- $Al_2O_3$  addition[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169(108979):1-11.

[55] DING J, YANG T, HUANG Z, et al. Thermal stability and ablation resistance, and ablation mechanism of carbon-phenolic composites with different zirconium silicide particle loadings[J/OL]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 154:313-320.

[56] PARK J M, KWON D J, WANG Z J, et al. Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites[J/OL]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 67(6):22-29.

[57] BOURY D, GAUTRONNEAU E, DAURAT M, et al. P80 nozzle development & qualification synthesis[C]. 44<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2008:1-9.

[58] DEXTER H B. Development of textile reinforced composites for aircraft structures[C]. 4<sup>th</sup> International Symposium

for Textile Composites, 1998:1-8.

[59] LANE S A, HIGGINS J, BISKNER A, et al. Out-of-autoclave composite fairing design, fabrication, and test[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, 2011, 133(3):1-10.

[60] 段宝,杨亚文,王雅杰. 先进复合材料结构RTM技术现状及发展[J]. 沈阳航空工业学院学报, 2000, 17(3):18-21.

DUAN Bao, YNAG Yawen, WANG Yajie. State-of-the art and prospect of RTM technique of advanced composite structure[J]. *Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering*, 2000, 17(3):18-21.

[61] SLADE J, PILLAI K M, ADVANIB S G. Investigation of unsaturated flow in woven, braided and stitched fiber mats during mold-filling in resin transfer molding[J]. *Polymer Composites*, 2001, 22(4):491-505.

[62] YUN K, YOUNG S S, TAE J K. Permeability measurement of a circular braided preform for resin transfer molding[J]. *Fibers and Polymers*, 2003, 4(3):135-144.

[63] 周胜兵,姜义强,宁慧铭,等. 基于超声透射法的三维编织预制体面外渗透特性实验研究[J]. 河北工业大学学报, 2021, 50(5):23-29.

ZHOU Shengbing, JIANG Youqiang, NING Huiming, et al. Experimental research on transverse permeability characteristics of 3D woven preform based on ultrasonic transmission method[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2021, 50(5):23-29.

[64] 蒋金华. 纺织预成型件结构参数与模塑成型复合材料树脂渗透性关系的研究[D]. 东华大学, 2011.

JIANG Jinhua. Relation of permeability and textile preform structure in liquid composites moulding process [D]. Donghua University, 2011.

[65] XIAOQING W, JIALU L R, AJIT S, et al. Filling simulation of three-dimension braided composite in resin transfer molding[J]. *Journal of Donghua University*, 2005, 22(4):109-113.

[66] TELMAR A, AGOGUÉ R, SOULAT D, et al. Prediction of braid deformability during RTM process[J]. *International Journal of Material Forming*, 2010, 3(Z1):675-678.

[67] 姚承照,胡宝刚,冯志海,等. 三维整体编织碳/酚醛复合材料烧蚀表面状态测试与分析[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(6):72-76.

YAO Chengzhao, HU Baogang, FENG Zhimei, et al. Test and analysis of ablation surface of 3d braided carbon / phenolic resin composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2001, 31(6):72-76.

[68] HUANG Y D, CAO H L, ZHANG Z Q. Effects of anodic oxidation treatment for three dimensional carbon fibre braided fabric on properties of its composite[J]. *Materials Science and Technology*, 2001, 17(11):1459-1464.