

出國報告（出國類別：實習）

精密鑄造用陶芯 3D 列印及去除製程之研習

服務機關：綜合研究所

姓名職稱：鄭玕琰 機械研究專員

派赴國家/地區：英國 奧地利

出國期間：113 年 11 月 02 日至 113 年 11 月 11 日

報告日期：114 年 01 月 08 日

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：

精密鑄造用陶芯 3D 列印及去除製程之研習

頁數 49 含附件：是否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話

台灣電力公司/綜合研究所研發處/

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

鄭仔琬/台灣電力公司/綜合研究所/機械工程專員/8078-2432

出國類別：1 考察2 進修3 研究4 實習5 開會6 其他

出國期間：113 年 11 月 2~11 日

派赴國家/地區：英國/里茲 奧地利/維也納

報告日期：114 年 01 月 08 日

關鍵詞：Core Leaching Autoclave；Ceramic core；Additive manufacturing；

Lithography-based ceramic manufacturing；Ceramic

內容摘要：

渦輪機葉片熔模鑄造中的高壓釜去除陶芯機制主要依靠高溫高壓的腐蝕性溶液來溶解陶芯材料。這個過程通常在約 160°C - 200°C 的溫度和 6Bar 的壓力下進行，持續 10-16 小時。去除機制包括沸騰氣泡作用、化學溶解作用和壓力循環作用。沸騰氣泡能攪拌溶液並衝擊陶芯，化學溶解則直接分解陶芯材料，而壓力循環則通過高低壓交替來加速整個過程。影響去除效果的因素包括溫度、壓力、循環參數、溶液濃度和陶芯材料特性等。通過優化這些參數，可以提高陶芯去除的效率和品質，從而改善渦輪機葉片的生產效率和性能。

光刻化 3D 列印陶瓷核芯技術是渦輪機葉片鑄造的一種創新方法，利用光刻化(LCM)技術製造複雜的陶瓷核芯。這種技術使用含有陶瓷粉末和光引發劑的光敏樹脂，通過紫外光逐層固化來構建核芯。其主要優勢包括能製造更複雜的冷卻流道、無需模具、提高製造精度和靈活性。

目錄

一、	出國緣由、行程及主要任務.....	2
二、	LBBC TECHNOLOGIES 公司學習壓力釜去陶芯技術.....	5
三、	LITHOZ 公司學習陶芯 3D 列印技術.....	35
四、	心得.....	45
五、	建議事項.....	46
六、	參考資料.....	47

一、出國緣由、行程及主要任務

出國緣由:

由於先進高效率氣渦輪機動、靜葉片為維持長時間在高溫高壓環境運轉使用，幾乎都具有中空流道及不同種類型孔之冷卻流道設計，因此本公司葉片再生製程需發展以嚴重損傷新製葉片之相關精密鑄造技術，以替補再生不堪使用之動、靜葉片，以維持機組穩定運轉及提升供電可靠度。因此，針對動靜葉片鑄件之中空流道及型孔須建立陶芯 3D 列印及去除陶芯等精鑄過程之先進製程技術，以解決動、靜葉片精密鑄造等軸晶、方向性凝固及單晶製程所必之核心技术，故實有必要派員前往國外先進歐美國家研習此一技術。出國研習之重點如下:

(一) 拜訪英國 LBBC Technologies 公司，學習壓力釜去陶芯技術，

了解高壓高效處理設備的運作原理、環保處理措施及工安要求，期待獲得豐富的去陶芯專業技術及專業知識與啟發。

(二) 拜訪奧地利 LITHOZ 公司學習最新的陶芯 3D 列印技術，並透

過交流提升在等軸晶及方向性凝固(或單晶)的陶芯材質、耐火程度之技術層次。

出國行程及主要任務:

針對先進燃氣渦輪發電機組相關葉片再生技術，深入掌握國際先進動、靜葉片之精密鑄造技術中有關 3D 列印陶芯及去除陶芯等精鑄過程之先進製程技術。

LBBC Technologies 是一家歷史悠久專門為全球鑄造廠製造加工設備的公司，尤其以生產用於去除陶瓷芯的低壓高壓釜而聞名，專門生產用於去除陶瓷芯的低壓高壓釜，是勞斯萊斯公司加壓浸出高壓釜的唯一供應商，開發了 Boilerclave®和 Core Leaching Autoclave 系統，被認為是行業基準。

Lithoz 是一家總部位於奧地利維也納的公司，專門從事高性能陶瓷 3D 列印技術的研發和生產。Lithoz 的核心技術是其專利的光刻陶瓷製造(LCM)技術。這項技術能夠生產出極其複雜的高性能陶瓷零件，其精度和材料性能可以媲美傳統陶瓷加工方法。LCM 技術利用了數十年的陶瓷粉末加工經驗，使用與注塑成型相同的粉末和熔爐，能夠生產出具有優異機械性能和表面質量的陶瓷零件。在 Lithoz 實習時，接觸 LithaCore 450 這種先進的陶瓷材料及其 3D 列印應用。LithaCore 450 是一種以二氧化矽為主，添加了氧化鋁和鈳石的陶瓷材料。這種材料具有獨特的性質，包括極低的熱膨脹係數(可耐受高達 1500°C 的溫度)、高孔隙率、優異的表面質量和良好的化學

可浸出性。

透過實習研討及蒐集相關技術資料，作為本公司燃氣渦輪發電機組運維及葉片再生研究之精進參考，且預期相關技術建立。主要任務內容概要說明如下：

日期	前往機構	工作內容概況
11/02~11/03	往程(桃園→倫敦→里茲)	
11/04~11/06	LBBC Technologies	學習最新壓力釜去陶芯技術，且兼顧環保處理及工安要求。
11/07~11/09	LITHOZ	學習最新的陶芯 3D 列印技術，並透過交流提升在等軸晶及方向性凝固(或單晶)的陶芯材質、耐火程度的技術層次。
11/10~11/11	回程(維也納→桃園)	

二、LBBC Technologies 公司學習壓力釜去陶芯技術

陶瓷芯所創造的複雜冷卻通道幾何結構為渦輪葉片的高壓釜浸出時間帶來了額外的難度。高壓釜浸出後需檢查渦輪葉片以確保100%去除陶芯，利用光纖內視鏡確保冷卻通道內沒有殘留陶瓷芯，因複雜的內部幾何結構無法進行內視鏡的檢查，切開葉片進行全面檢查對於生產來說不可行，為了確保完全去除陶瓷芯，必須延長高壓釜浸出時間，但可能降低效率並增加生產時間，若陶瓷芯去除不完全，冷卻流到中殘留陶瓷芯可能導致嚴重後果，例如：堵塞薄膜冷卻孔，降低整體熱傳遞效率；產生局部熱點，使葉片溫度可能超過金屬熔點；可能導致發動機運行時發生災難性故障。

LBBC Technologies 是一家專門為鑄造廠提供設備的工程公司，LBBC Technologies 開發的壓力釜去除陶芯技術有以下特點：

- 1.採用低壓操作，提高安全性
- 2.利用氫氧化鈉或氫氧化鉀溶液浸出陶芯
- 3.使用專利的 Quicklock®快速門系統，方便操作
- 4.通過壓力波動循環加速陶芯溶解過程
- 5.可將去芯時間從數天縮短至數小時
- 6.全自動化控制系統，減少人工操作

本次參訪 LBBC Technologies 位於英國里茲(Leeds)的辦公室如圖

1 及工廠如圖 2，研習有關最新壓力釜去陶芯技術，且兼顧環保處理及工安要求。



圖 1 LBBC 大樓



圖 2 LBBC 工廠內部

2.1 熔模鑄造

熔模鑄造是一種多步驟的金屬成型製程，如今被廣泛用於製造各種具有複雜幾何形狀的金屬和合金。渦輪機葉片採用熔模鑄造製程來製造鎳基高溫合金。

圖 3 顯示了該過程的摘要。拆除陶芯後，渦輪葉片要經過一系列的檢查、機械加工、熱處理和最終檢驗，然後才能完成最終產品。

渦輪葉片由鎳基單晶高溫合金製成。在常溫下鎳 (Ni) 具有抗大氣腐蝕的特性。鎳能抵抗大多數鹼性物質的侵蝕，但不耐酸性侵蝕。它會溶解於礦物酸中，在稀硝酸(HNO₃)中溶解得相對更快[1]。鎳基合金對高濃度的鹼性溶液(如氫氧化鈉)有極佳的抗腐蝕性，在去除陶芯過程中被充分利用，這使得鎳基超合金在芯體去除過程中能夠保持完整，而陶瓷芯則被溶解。

渦輪葉片在高速旋轉時需要承受巨大的離心力，同時還必須具備良好的疲勞和熱衝擊抗性。為了提高這些性能，採用單晶鑄造技術製造鎳基超合金葉片具有顯著優勢。單晶結構通過消除晶界來改善葉片性能，晶界是晶體結構中的薄弱點；消除晶界可以顯著提高葉片的機械性能和耐久性。單晶結構的主要優勢；1.提高高溫強度和抗蠕變性能；2.增強疲勞壽命，特別是熱疲勞壽命；3.提高耐腐蝕性；4.允許更薄的葉片壁，從而降低重量；5.改善葉片的整體熱機械

性能。

三種相關的晶體結構如圖 4，1.多晶(等軸)結構:包含多個取向不同的晶粒，晶界較多；2.柱狀(定向凝固)結構:晶粒沿葉片長度方向排列，消除了橫向晶界；3.單晶結構:整個葉片由單一晶體組成，完全消除了晶界。單晶結構使葉片能夠在更高的溫度下工作，通過消除晶界這一潛在的失效起源點，單晶葉片展現出更均勻的性能特性和更高的可靠性，即使在接近合金熔點的溫度下也能保持優異的性能，提高了發動機的效率 and 性能。

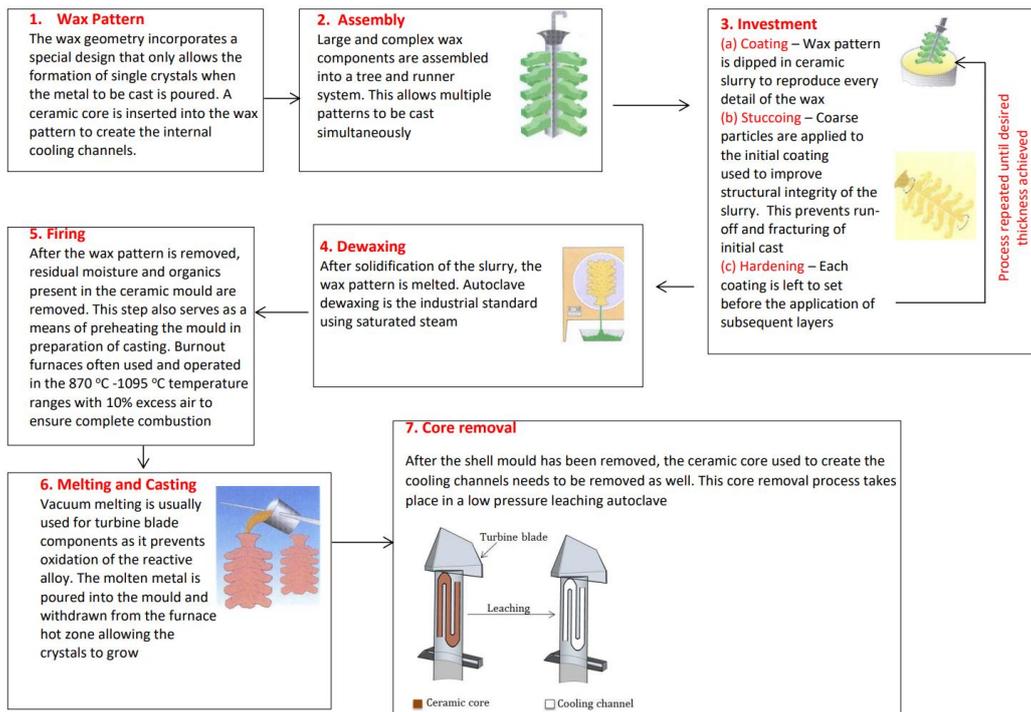


圖 3 熔模鑄造製程[2]

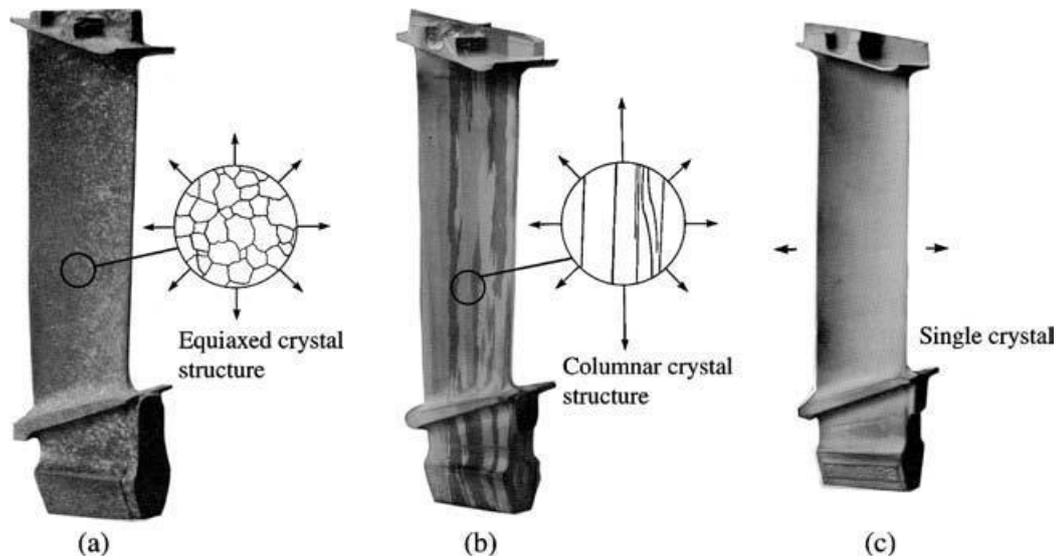


圖 4 三種晶體結構(a)等軸晶體結構(b)柱狀晶體結構(c)單晶晶體結構

[1]

2.2 陶芯浸出技術 Core Leaching

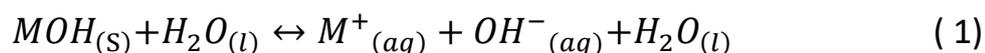
陶芯浸出的原理是通過強鹼性溶液的振動去除陶瓷芯，這是通過使用高壓釜加熱預混合的氫氧化鈉（NaOH）溶液（最大濃度為 25%，典型起始濃度為 20%）或氫氧化鉀（KOH）溶液（最大濃度為 45%，典型起始濃度為 35%）來實現的。高壓釜的脫模機制：強鹼性溶（如氫氧化鈉 NaOH 或氫氧化鉀 KOH）透過矽氧烷（ $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ）裂解，使陶瓷芯的四面體 SiO_2 結構解聚。反應產物為可溶性的鈉或鉀矽酸鹽；物理機制：鹼矽反應（alkali silica reaction, ASR）產生的矽酸鹽凝膠膨脹，造成陶瓷芯破裂。

氫氧化鉀的優點在於可重複使用多個週期（根據組件/使用情況，可使用數個月），而氫氧化鈉僅可使用一次，必須從槽中排出並處理。

2.2.1 陶芯去除化學機制

a. 鹼性溶液性質

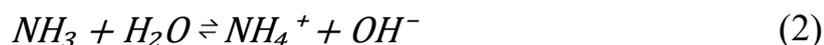
使用 NaOH 和 KOH 進行陶芯浸出。這兩種鹼具有相似的物理和化學性質。它們都是強鹼，即溶於水時，它們會完全解離成其組成離子，如公式 1 所示，其中 M 是 IA 族金屬陽離子。



要了解鹼的化學性質，就必須了解酸的化學性質，因為它們是相輔相成的。關於酸和鹼主要有三種理論[4]。

- 阿瑞尼斯理論 - 酸在溶劑中溶解時產生 H⁺（氫離子），鹼在溶劑中溶解時產生 OH⁻（氫氧根離子）。
- 布忍斯特-洛里理論 - 酸是質子（H⁺）給予體，而鹼是質子（H⁺）接受體。
- 路易斯理論 - 酸是電子對接受體，而鹼是電子給予體。根據這個理論，路易斯酸是親電體，路易斯鹼是親核體。

弱鹼在水中不會完全電離。例如氨（NH₃）的反應可以表示為公式(2)：



強鹼如氫氧化鈉（NaOH）或氫氧化鉀（KOH）在水中則會完全電離。其反應可簡化為公式(3)：



鹼的解離常數 (K_a) 定義為：

$$K_a = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \quad (4)$$

強鹼在溶液中完全電離，當 $[MOH]$ 接近 0 時， K_a 會趨向於一個常數值。計算 pK_a 的公式為：

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (5)$$

因此，較小的 pK_a 值代表較強的鹼。鋰氫氧化物 ($LiOH$)、氫氧化鈉 ($NaOH$) 和氫氧化鉀 (KOH) 都是強鹼，其 pK_a 值均小於 1。

在高濃度下，拉曼光譜研究顯示金屬陽離子與氫氧根離子之間會形成簇集 (clusters) [3]。這一現象與實際應用密切相關，因為在高壓釜中通常使用的氫氧化鈉 ($NaOH$) 或氫氧化鉀 (KOH) 濃度超過 5 M。在如此高的濃度下，簇集效應會降低自由氫氧根離子的濃度，而自由氫氧根離子是二氧化矽溶解過程中的催化劑。

這種簇集 (clusters) 的形成可能導致溶液中可用的自由氫氧根離子減少，從而影響二氧化矽的溶解效率，使用拉曼光譜技術可以觀察這些簇集結構及其對水合作用和溶解過程的影響。

當 $M-OH$ 鍵斷裂形成 M^+ 和 OH^- 時，這些離子會與極性水分子發生非共價相互作用，導致形成高度有序的水合陽離子和陰離子如圖 5。這些相互作用的強度取決於離子的離子勢能，而離子勢能又由其

電荷密度決定。電荷密度是離子的電荷與其半徑的比值 (z/r)，電荷密度越高，離子與水分子的相互作用越強。例如，較小的陽離子（如 Mg^{2+} ）具有較高的電荷密度，因此能夠與水分子形成更強的靜電相互作用。這些非共價相互作用（如靜電作用和氫鍵）在化學和生物化學過程中起著重要作用，例如影響溶解性、反應性以及分子的穩定性[5]。此外，這些高度有序的水合結構在許多化學過程中也至關重要，例如在溶劑化動力學、催化反應以及材料科學中的應用。高濃度 NaOH 或 KOH 溶液中的簇集現象也可能改變溶液的化學反應動力學和熱力學特性。

金屬陽離子的正正電荷會吸引高度極性的水分子，而水分子的氧原子帶有部分負電荷。這形成了圍繞金屬陽離子的初級水合層。水合金屬陽離子的大小取決於中心陽離子的電荷密度。水簇結合研究顯示，電荷密度較大的離子比電荷密度較低的離子更強烈地結合水簇。如果陽離子的電荷密度足夠大（即離子半徑較小的陽離子），那麼初級水合層中水分子的氫原子與附近水分子的氧原子之間的氫鍵會形成次級水合層[5]。值得注意的是，在高壓釜中使用的非常高濃度溶液（ $>5M$ MOH）中，可用於在金屬陽離子周圍形成水合層的水分子會較少。

從表格 1 可以看出，電荷密度取決於離子半徑。隨著離子半徑

增大，電荷密度降低，水合能力減弱。鋰具有最負的水合自由能，因此對其水合水分子的束縛最強。這意味著：鋰離子周圍的水分子結合得最緊密；鋰離子的水合層最穩定。相比之下，在所考慮的離子中，鉀的水合自由能最接近零。這表示鉀離子對其周圍水分子的束縛最弱；鉀離子的水合層相對不穩定，水分子更容易與鉀離子分離。

這種水合自由能的差異反映了不同離子與水分子相互作用強度的差異，理解這些離子在溶液中的行為可以解釋為什麼鋰離子在溶液中的移動性通常比鉀離子低，因為鋰離子需要帶著更緊密結合的水合層移動。

LiOH、NaOH 和 KOH 的物理性質對於陶瓷芯浸出過程也很重要。圖 6 展示了這些氫氧化物在 25°C 下黏度隨摩爾濃度變化的關係。採用摩爾濃度比較是因為與工業上普遍使用的更廣泛使用的重量百分比相比，摩爾濃度能更精確地表示溶液中實際的分子數量，而不是僅僅反映質量比例。在這三種鹼中，KOH 的黏度最低，而 LiOH 的黏度最高。在所考慮的濃度範圍內，這三種鹼性氫氧化物都表現出牛頓流體的特性。圖 7 展示了 NaOH 和 KOH 大約等摩爾溶液的黏度隨溫度變化的關係，溫度範圍從 20°C 到 70°C。這種比較可以用於高壓釜陶瓷芯去除時的應用，溫度對黏度的影響可能會直接影響浸出

效率和過程設計。根據圖 7，20°C 時，NaOH 溶液的黏度比 KOH 大約 3.6 倍；在高壓釜操作溫度下(約 160°C)時，黏度差異可忽略不計。

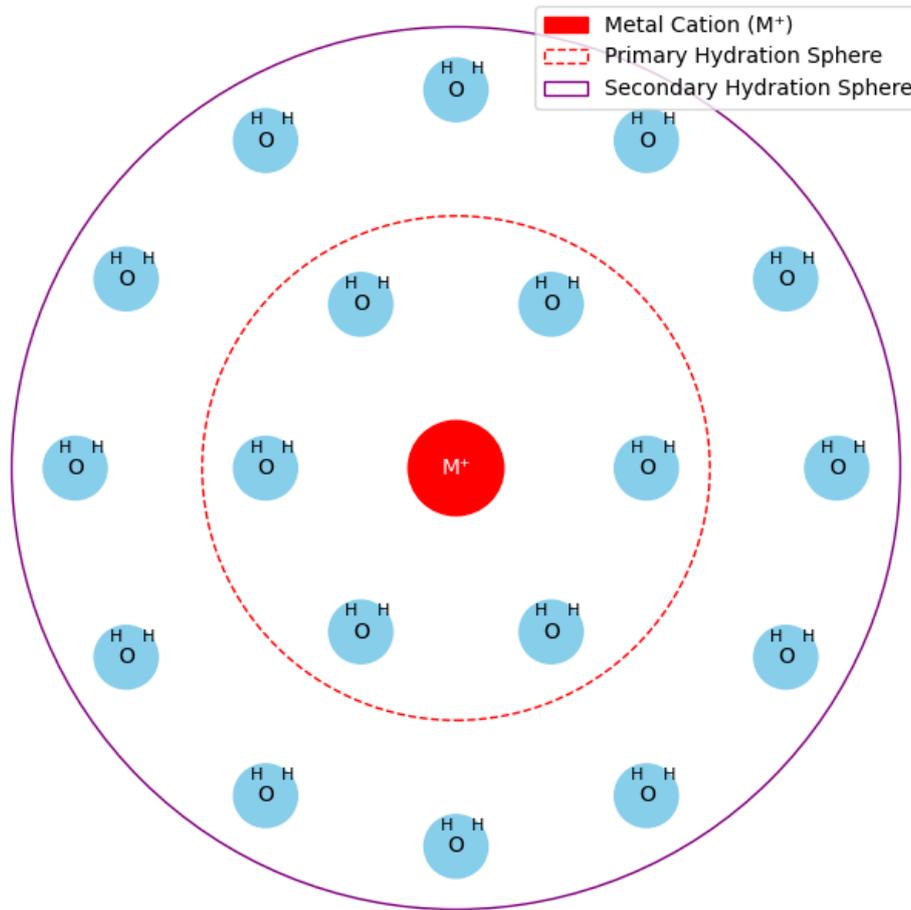


圖 5 金屬陽離子周圍的初級和次級水合層[3]

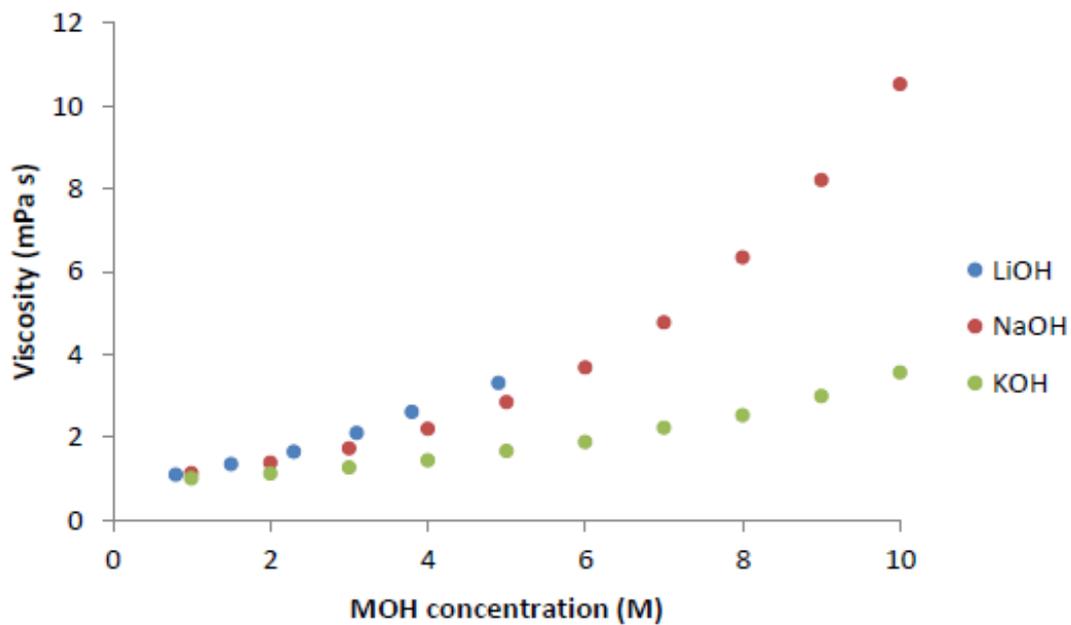


圖 6 不同鹼性氫氧化物的黏度隨濃度的變化[7]

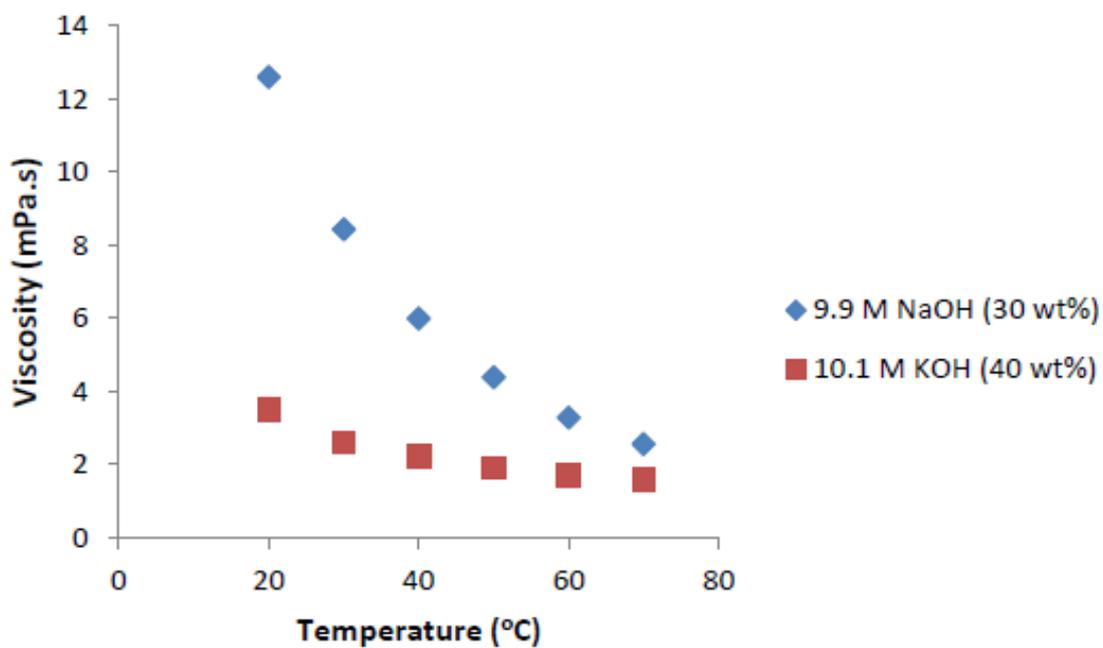


圖 7 NaOH 和 KOH 溶液在近似摩爾濃度下的黏度隨溫度的變化

關係[7][9]

表格 1 離子在水溶液中的溶劑化性質[6]

Ion	Ionic radius (pm)	Hydration radius (pm)	Hydration free energy (kJ/mol)	Charge density ($\times 10^{-3}\text{pm}^{-1}$)
Li ⁺	55	340	-515	12.7
	76	380	-544	
	78	382		
	90			
	94			
Na ⁺	94	276	-365	9.36
	98	299	-398	
	101	358	-405	
	102	360	-435	
	116			
	117			
K ⁺	133	201	-271	6.91
	138	232	-295	
	149	275	-321	
	151	331	-343	
	152		-351	
Rb ⁺	148	330		6.54
	149			
	152			
	163			
Cs ⁺	170	329	-376	5.63
	174			
	181			
	186			
Mg ²⁺	72	300	-1828	62.0
		428	-1992	
Ca ²⁺	100	412	-1306	37.5
	106	420	-1504	
	114		-1592	
Zn ²⁺	74	430		54.1
OH ⁻	133	300		8.23
	110			

b. 二氧化矽溶解機制

二氧化矽由三維框架的 SiO_4 單元組成，是一個緊密堆積的四面

體結構，中心是 Si^{4+} 離子。二氧化矽的溶解過程可以被視為通過矽氧鍵斷裂而導致的三維共價二氧化矽網絡的解聚過程。影響二氧化矽溶解速率的五個主要因素是：pH 值、二氧化矽的多晶型、溫度、陽離子效應、表面積[10][11]。

b. 二氧化矽溶解機制-pH 值

根據圖 8 二氧化矽在 pH 值極端時溶解速率會變大，在較高 pH 值時尤為明顯，在中性 pH 值時溶解速率最慢[12]。

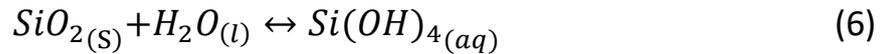
根據量子力學的從頭計算研究， H_3O^+ 和 OH^- 作為催化劑可以降低石英溶解過程中的活化能障礙。具體來說：在純水中，石英溶解的活化能為 121.3 kJ/mol；當 H_3O^+ 作為催化劑時，活化能降低到 100.4 kJ/mol； OH^- 作為催化劑時，活化能進一步降低到 79.1 kJ/mol[13][14]。

這些研究結果顯示，酸性和鹼性環境都能加速石英的溶解過程，但鹼性環境的催化效果更為顯著。

然而，這些量子力學研究是基於石英進行的。石英是結晶態二氧化矽，其在水中的溶解度遠低於非晶態二氧化矽。這一差異將在下一節中進一步討論。

非晶態二氧化矽由於其無序結構，通常表現出比石英更高的溶解度和反應活性。在中性條件下，即純水中的二氧化矽，溶解過程會導致單矽酸的形成。單矽酸的結構由一個矽原子與四個羥基（OH）

配位組成，其化學式為 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。



單矽酸在 25 °C 的水中是穩定的，其溶解度極限約為 100 ppm[15][16]。高於此濃度時，兩個單矽酸分子之間的縮聚反應會形成二聚體，同時釋放 H_2O （離去基團）

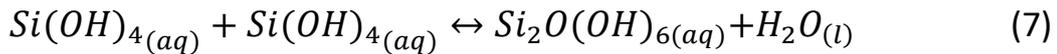


圖 9 展示了 OH 在中性二氧化矽表面吸附的詳細機制，這在某種程度上代表了高 pH 環境下基於二氧化矽的陶瓷芯在浸出過程中發生的情況。然而，這裡展示的機制與實際水溶液中的情況有兩個重要的區別：首先是模擬中缺少陽離子在二氧化矽表面的吸附現象；更重要的是，模擬中使用的二氧化矽表面都是 Q1 型矽原子，即每個矽原子僅通過一個矽氧烷鍵與另一個矽原子相連[14]。

圖 10 a 展示了氫氧根靠近二氧化矽分子的過程。如圖 10 b 所示，氫氧根與 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 中的一個氫原子形成氫鍵，這個過程與水分子在帶負電的二氧化矽表面上的吸附過程相同。在圖 10 c 中，形成了五配位的矽原子，這是第一個過渡態（TS1），該結構在圖 10 d 中被優化為第二個過渡態（TS2）。最後，如圖 10 e 所示，矽氧烷鍵發生斷裂，生成圖 10 f 中所示的水解產物。這個過程描述了氫氧根如何攻擊二矽酸分子，並最終導致矽氧鍵的斷裂。整個反應機制涉及氫鍵

形成、過渡態的生成以及最終的鍵斷裂，展示了二氧化矽在鹼性條件下溶解的微觀機制。理解這一過程對於研究陶瓷芯在高 pH 值環境下的浸出行為具有重要意義。

圖 9 和圖 11 分別展示了完全優化的初始模擬石英分子（二氧化矽）和五配位矽原子的鍵長（以埃為單位）。與五配位矽原子相鄰的 Si-O 鍵長度增加了 4.9%，這種鍵長的延伸被認為是 Si-O 鍵斷裂的前驅過程[14][17]。這種鍵長的延伸表示 Si-O 鍵已經開始削弱，這表示是 Si-O 鍵完全斷裂的必要過程，這個過程可能是二氧化矽在鹼性環境中溶解的關鍵機制之一。

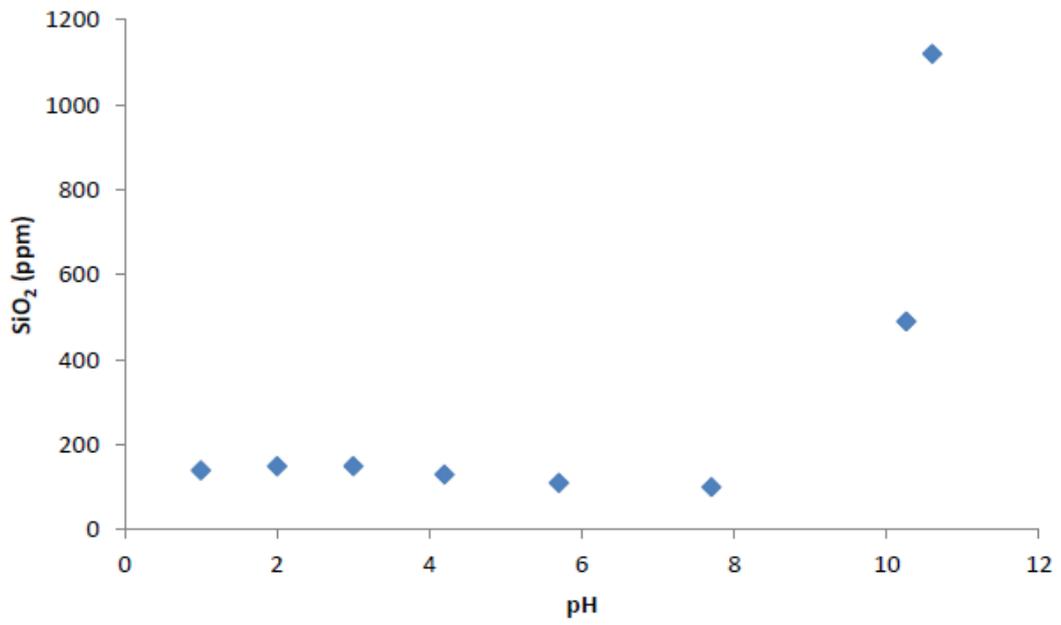


圖 8 非晶矽在 25°C 水中的溶解度與 pH 值的關係[12]

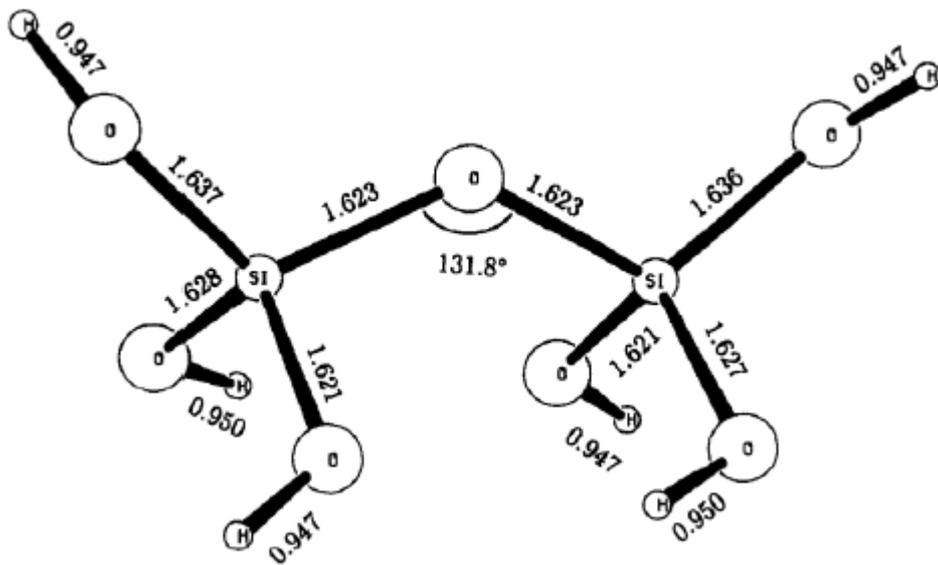


圖 9 二氧化矽幾何結構模型[14]

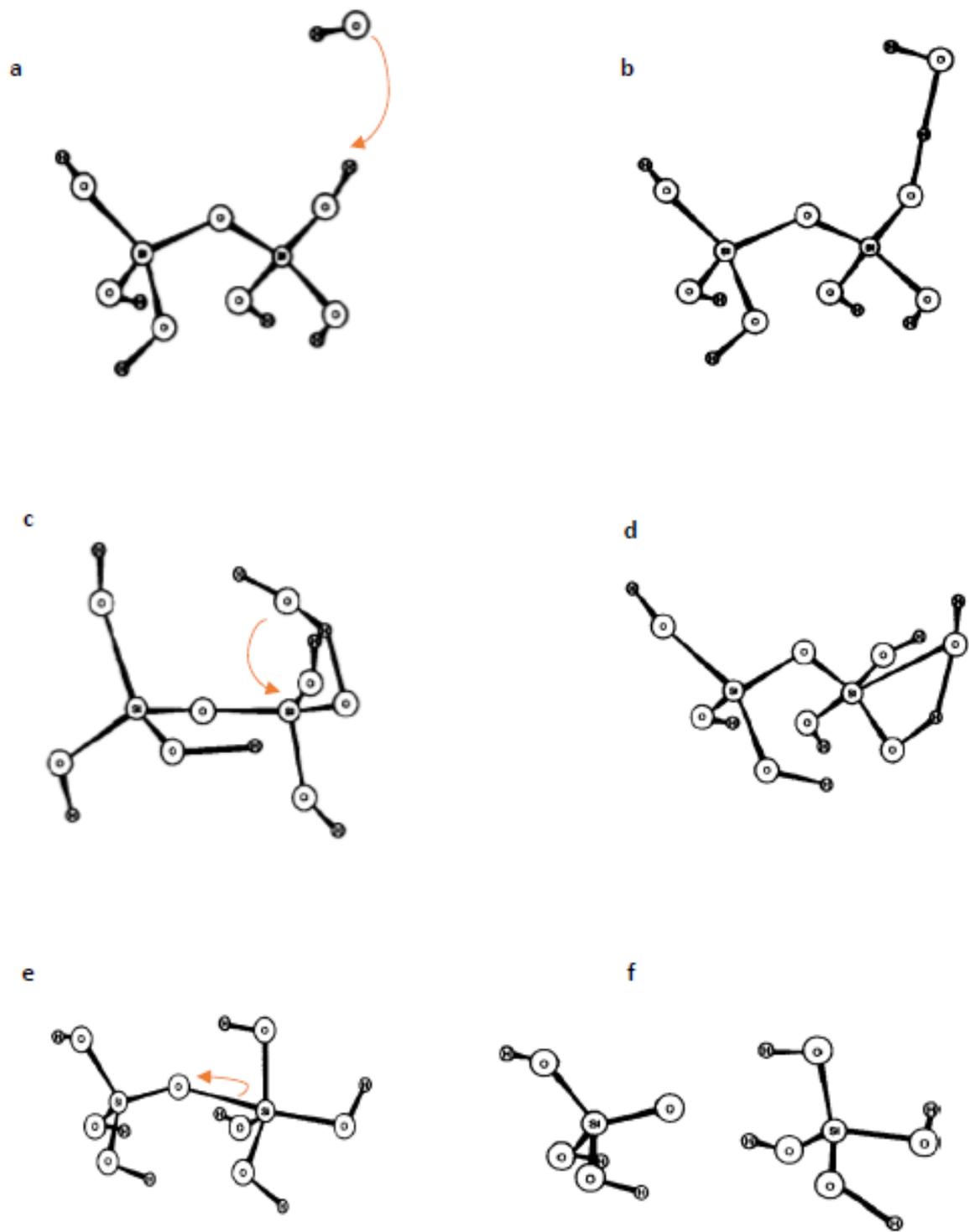


圖 10 OH 侵蝕二氧化矽模型機制[14]

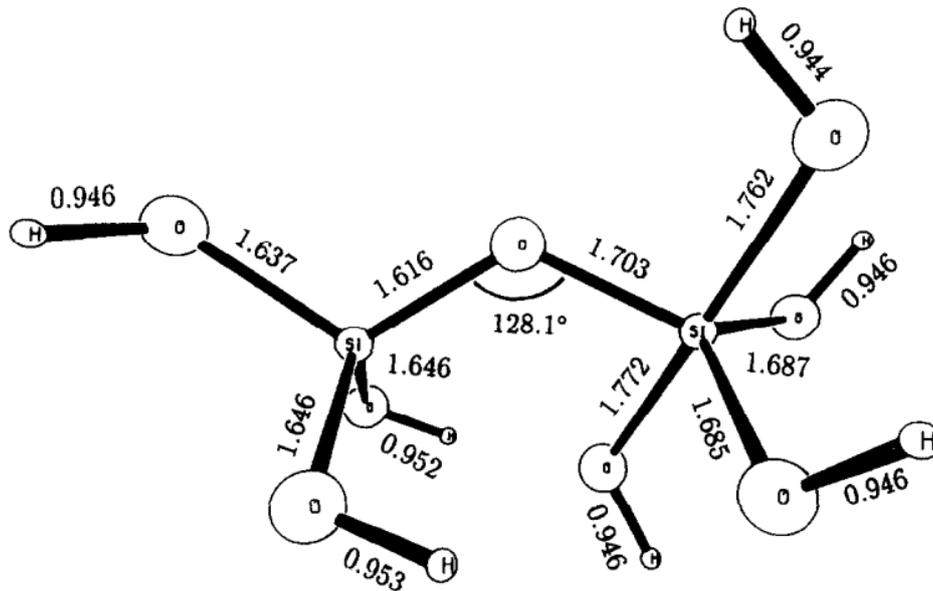


圖 11 斷裂前五重配位矽原子模型[14]

b. 二氧化矽溶解機制-二氧化矽晶體型態及溫度影響

非晶態二氧化矽結構較為無序，化學鍵更容易斷裂，因此溶解度更高，活化能更低；結晶態二氧化矽(如石英)具有規則的晶體結構，化學鍵更穩定，導致溶解度較低，活化能較高。

圖 12 展示了各種二氧化矽不同型態在 1 個大氣壓下隨溫度變化的溶解度。這些溶解度是根據 Sjoberg[15]提供的解離常數值計算得出的。溶解極限與溫度呈正比關係，因為隨著溫度升高，分子能量增加，水分子或氫氧根離子與二氧化矽分子之間的有效碰撞幾率提高，從而增加了矽氧鍵斷裂這種溫度對溶解度的影響反映了分子水平上的熱力學行為，說明了溫度如何通過增加分子動能來改變化學鍵的穩定性和物質的溶解特性。

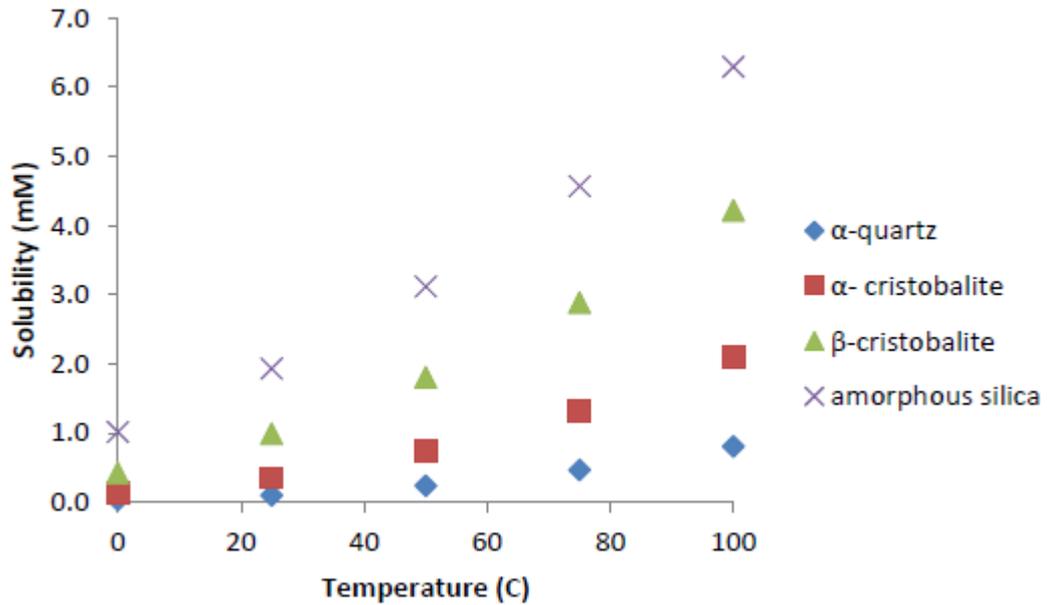


圖 12 二氧化矽同質異形體在水中的溶解度隨溫度的變化[15]

b. 二氧化矽溶解機制-金屬陽離子效應

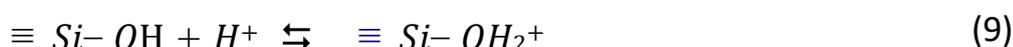
(SiO_4)⁴⁻單元組成的三維框架構成，Papirer [10]假設，由於氧原子的電荷較低且極化性較高，氧原子更傾向於從二氧化矽表面突出。

在低 pH 值或中性環境中，從二氧化矽表面突出的帶負電的氧原子會通過吸附質子 (H^+) 被中和，形成矽醇基 ($\equiv\text{Si-OH}$)。這一過程對二氧化矽表面的化學性質有重要影響，特別是在溶解和反應過程中。這種表面化學行為反應了材料與環境相互作用的複雜機制，展示原子層面上電荷和極性如何影響材料的表面特性和化學行為。

在高 pH 值環境中，表面矽醇基的去質子化會導致表面帶負電，而在低 pH 值環境中，質子的吸附則會使表面變得中性或帶正電。

方程式 8 展示了單個質子吸附到帶負電的氧原子上。這被稱為

單個矽醇基團。如果兩個質子吸附到表面氧原子上，就會形成成對矽醇基 (geminal silanol)，如方程式 9 [15]所示。這種質子吸附過程顯示矽酸鹽表面上複雜的化學鍵合和電荷互動機制，表面化學中原子層面上精細的結構轉變。這種吸附過程不僅改變了表面的電荷分佈，還影響了材料的界面特性和表面反應活性。



單個矽醇基團和成對矽醇基團的質子化常數分別為 9.7 和 -4.61。這表示 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 在 pH 2 到 pH 7 之間相當穩定，而 $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ 僅在高度酸性介質中 (pH 值小於 1) 形成。當 pH 值高於 7 時，過量的氫氧根離子會使表面矽醇基團去質子化，使表面呈現負電荷[10][15][18]。

即使在高 pH 值下，其他陽離子也能延緩或完全阻止二氧化矽溶解。在接近中性的 pH 值下，速率增強趨勢會依照以下順序增加[19]:



C. 金屬陽離子效應

結構工程師有時會遇到混凝土開裂的問題，這通常是由鹼-矽反應(alkali silica reaction ; ASR)引起的。鹼性環境會導致 OH⁻離子攻擊混凝土漿體中的活性料(二氧化矽)，這會形成一種凝膠，該凝膠在吸水後會膨脹，在脆性混凝土基質內部壓力的積累最終導致開裂。

研究顯示， LiOH 、 LiCl 、 LiNO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等化合物可以減少 ASR 的發生。關於這些化合物中的陽離子如何抑制反應，主要有三種理論[21]:

- a) 在二氧化矽表面形成不溶的矽-鋰或矽-鋁產物，作為屏障防止進一步的 OH^- 侵蝕。

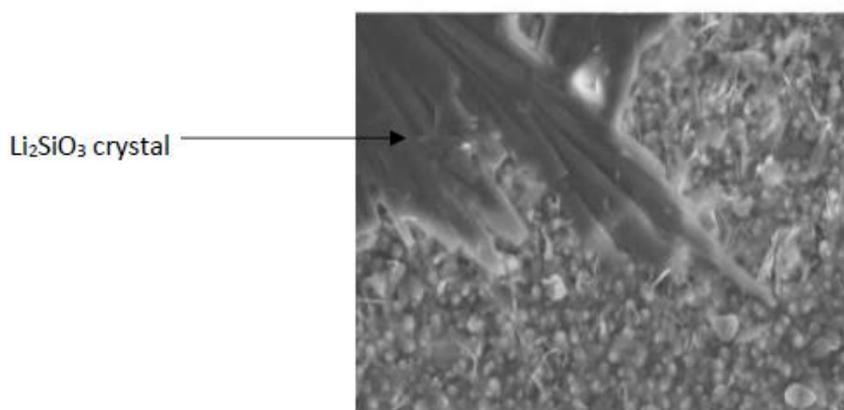


圖 13 流紋岩上形成的 LiSiO_3 晶體[20]

- b) 陽離子吸附增加了二氧化矽表面的穩定性，鋰或鋁離子吸附在二氧化矽表面上，從而減緩 ASR 的進行[20]。
- c) 形成膨脹性較低的凝膠[20][22]， Li^+ 傾向於形成聚合度較低的矽膠，從而降低其吸水性能，這種低聚合度的凝膠吸水性較弱，因此膨脹性較低，膨脹性降低可以減少由 ASR 引起的混凝土開裂和損壞。

從表格 1 可以看出，水合半徑和電荷密度較大的離子，恰恰是那些被證實能夠抑制二氧化矽溶解過程的離子。Dove [19] 提出的另

一種可能性是，與單價陽離子相關的水合層中的水分子可以重新定位到更有利的位置，從而確保在二氧化矽表面形成羥基，進而攻擊 Si 原子。二價和三價陽離子（IIA 族和 IIIA 族）對水分子的控制力更強，即具有更多負水合自由能，從而限制水分子重新定向到更有利的位置。

這些觀察結果顯示離子水合特性與二氧化矽溶解過程之間的複雜關係。水合半徑較大和電荷密度較高的離子，通過限制水分子的活動和重新定向，可能降低了二氧化矽的溶解速率，這一機制解釋了為什麼某些離子能夠有效地抑制二氧化矽的溶解，而其他離子則促進溶解過程。

2.2.2 陶芯去除物理機制

陶瓷芯的去除過程主要有兩種方式：開放式浸泡法和封閉式系統。封閉式系統相比開放式容器有兩個重要優勢：1. 安全性提升：封閉系統能夠在浸出過程中有效地控制化學品，防止其洩漏或揮發；2. 操作溫度提高：封閉系統可以使鹼性浸出溶液加壓至沸點以上，從而提高最高操作溫度[23]。如圖 14，LBBC technologies 公司生產的浸出高壓釜採用壓力擺動系統這種系統的特點是：壓力可以由操作員獨立控制；溫度的精確控制；壓力的週期性變化可能有助於提高浸出效率。這種封閉式高壓浸出系統相比開放式浸泡法具有更高的安全性和效

率，能夠更好地控制反應條件，提高陶瓷芯的去除效果。

當流體中的壓力降低到蒸氣壓力線(P_V)以下時，流體中會形成空腔，沸騰和空化(cavitation)都可以被定義為在液體中產生的拉伸力導致液體破裂並形成蒸氣泡。然而，這兩個過程產生拉伸力的前置機制是不同的:沸騰是通過添加熱量而啟動，使液體的溫度和蒸氣壓力增加，直到超過環境壓力；而空化是由環境壓力在恆定溫度下降至蒸氣壓力以下而引起，如圖 15 所示[24]。

空腔形成的條件是當環境壓力等於蒸氣壓力時[25]即:

$$P_{\text{external}} = P_{\text{internal}} \quad (9)$$

$$P_A = P_V + P_G \quad (10)$$

其中 P_A 是環境壓力， P_V 是蒸氣壓力， P_G 是氣體壓力

空腔形成的原因是液體中存在核心，這些核心是由液體中的弱點產生的，當環境壓力降低到蒸氣壓力以下時，這些弱點會降低液體破裂所需的拉伸應力。典型的核來源包括:微小的空氣泡、固體雜質、固體表面上空氣穴。氣體壓力 (P_G) 源自於液體中滯留的氣泡。

當環境壓力降低到蒸氣壓力以下時，空腔內部的壓力(P_{internal})開始超過外部環境壓力，空腔開始增大。此時與空腔內蒸氣和氣體直接接觸的液體會經歷額外的拉伸力。這種額外的拉伸力來源於兩個因素:1.液體分子之間的內聚力；2.液體與蒸氣之間的黏附力。

這兩種力的差異導致了表面張力的產生。圖 16 對這一過程進行了說明。當空腔擴大時，液體分子被拉離主體，形成新的液-氣界面。在這個界面上，液體分子受到來自內部的內聚力和來自蒸氣的黏附力。由於內聚力通常大於黏附力，這種不平衡產生了指向液體內部的淨力，即表面張力。表面張力試圖最小化液-氣界面面積，從而抵抗空腔的進一步擴大。從圖 16 可推斷方程 9 對空化初始階段所涉及的力是一個略微過於簡化的描述，因為它未考慮表面張力的影響，修正後為[25]:

$$P_A + \frac{2r}{R} = P_V + P_G \quad (11)$$

$$P_{ci} = P_V - \frac{4r}{3R} \quad (12)$$

其中 γ 是表面張力， R 是空腔半徑， P_{ci} 是臨界起始壓力。

修正考慮了表面張力在空化起始過程中的重要作用，特別是在壓力循環的排氣階段。

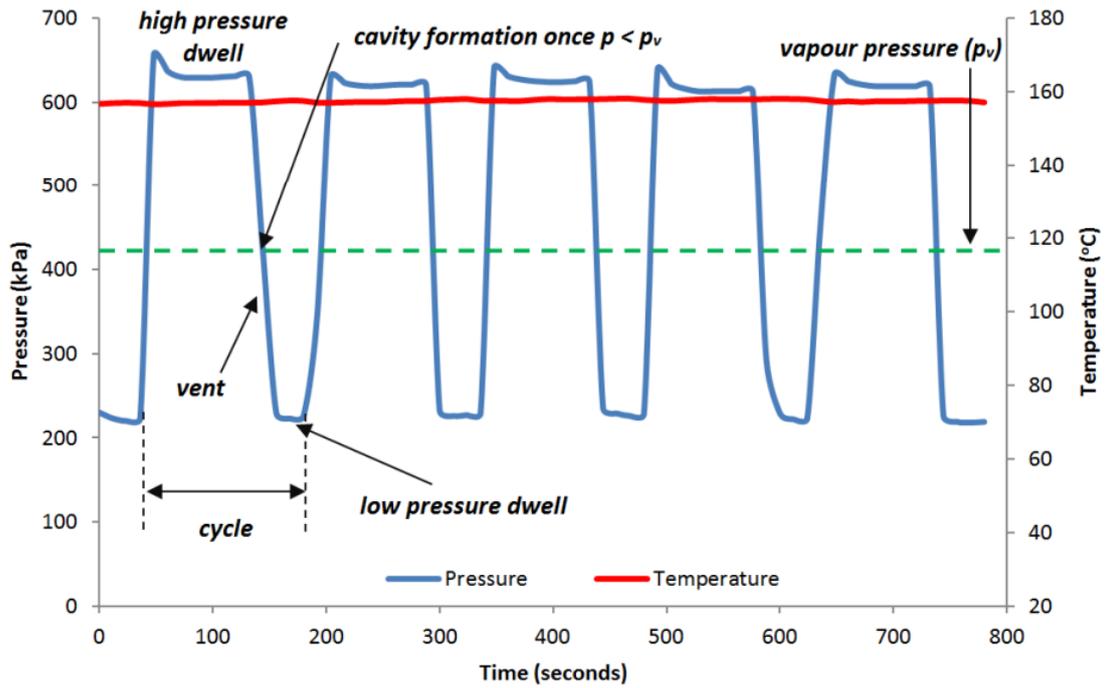


圖 14 典型的 LBBC 高壓釜壓力擺動循環

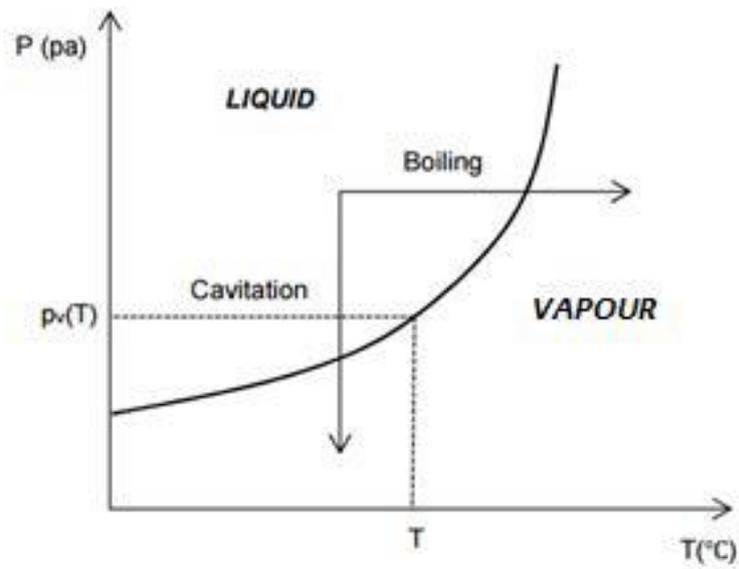


圖 15 沸騰和空化過程中相變的機制

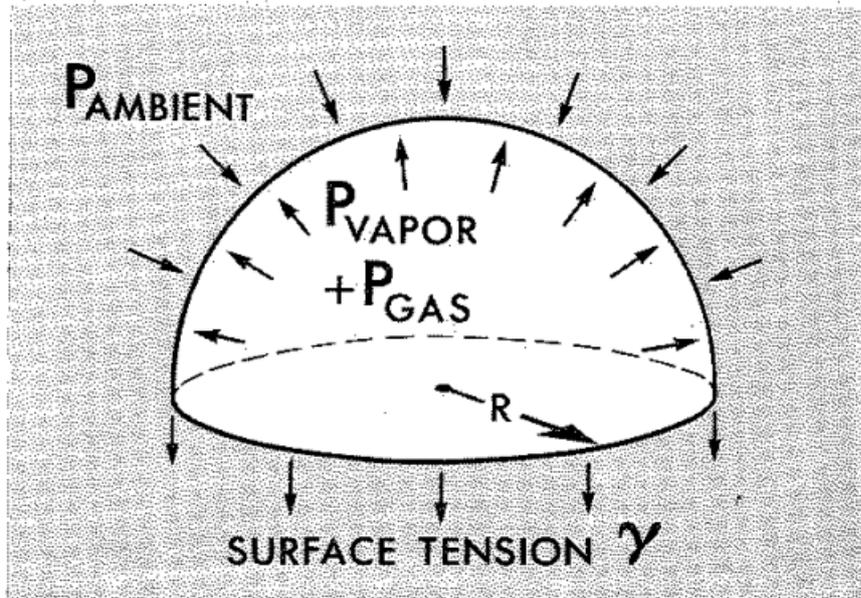


圖 16 作用於成長中空腔的力

2.3 陶芯浸出流程

陶瓷浸出高壓釜裝載有陶瓷鑄件裝入籃子中如圖 17，然後放入高壓釜中圖 18，蓋子關上後，由控制面板圖 19 操作，防止意外將人困在高壓釜內釜內，控制面板採用西門子 PLC 與顯示器作為標準配置如圖 20。

所有儀器將安裝在不銹鋼控制面板上，並完全封閉。面板將採用工業型，具有門封和鎖定安排。

一旦門被鎖上，注入鹼性溶液並加熱至預設溫度，然後開始浸出循環。對於陶芯而言，在溫度達到 ($160^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$) 後，通常將高壓釜加壓 (通常情況下為 6Bar)，迫使鹼性溶液進入鑄件中的砂

陶瓷芯。然後將容器排空鹼性液體，並在卸載之前將鑄件沖洗或浸泡在水中，流程如圖 21。典型的負載週期為 3-4 分鐘（取決於芯的幾何形狀和設備參數）如圖 22，在 10-16 小時的負載週期循環時間內。

若芯中含有氧化鋁，其設定通常要提高一些，溫度/壓力設定為 220°C/ 26Bar。加壓後，高壓釜排氣，鹼性溶液激烈沸騰，有助於從鑄件中的去除陶瓷芯。預設時間後，關閉排氣閥，使鹼性溶液在容器內重新產生壓力。圖 23 為面板操作步驟。



圖 17 高壓釜內籃子



圖 18 高壓釜系統



圖 19 控制面板

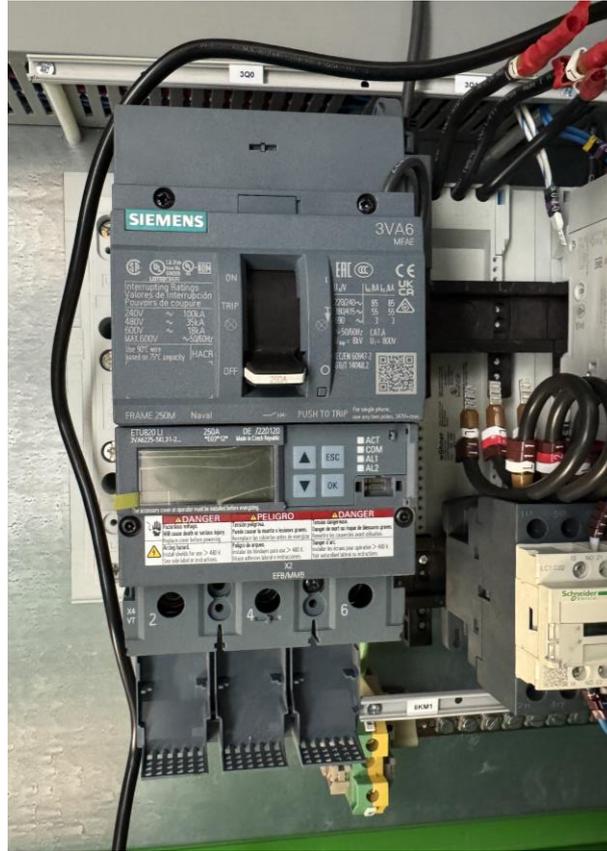
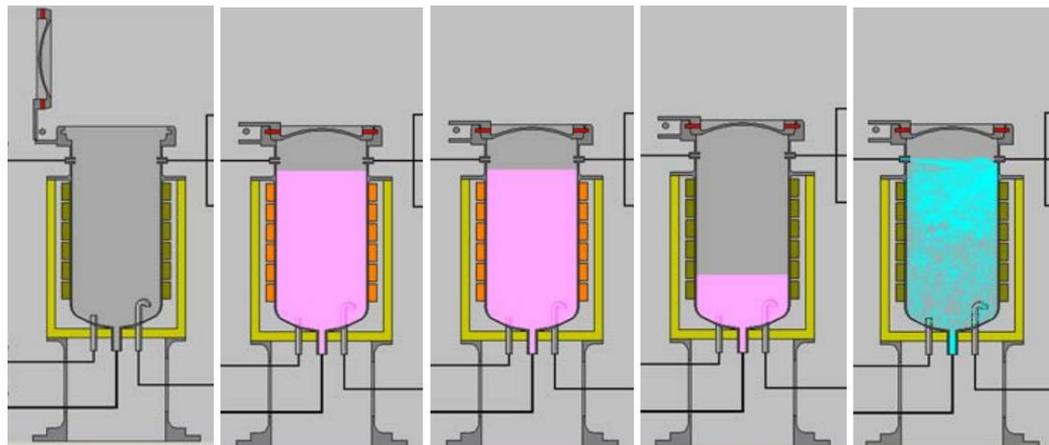


圖 20 西門子 PLC



- (1) Load components (2) Fill with caustic (3) Pressure and vent cycle initiated (4) Caustic drained to dump tank (5) Flush with water

圖 21 高壓釜流程

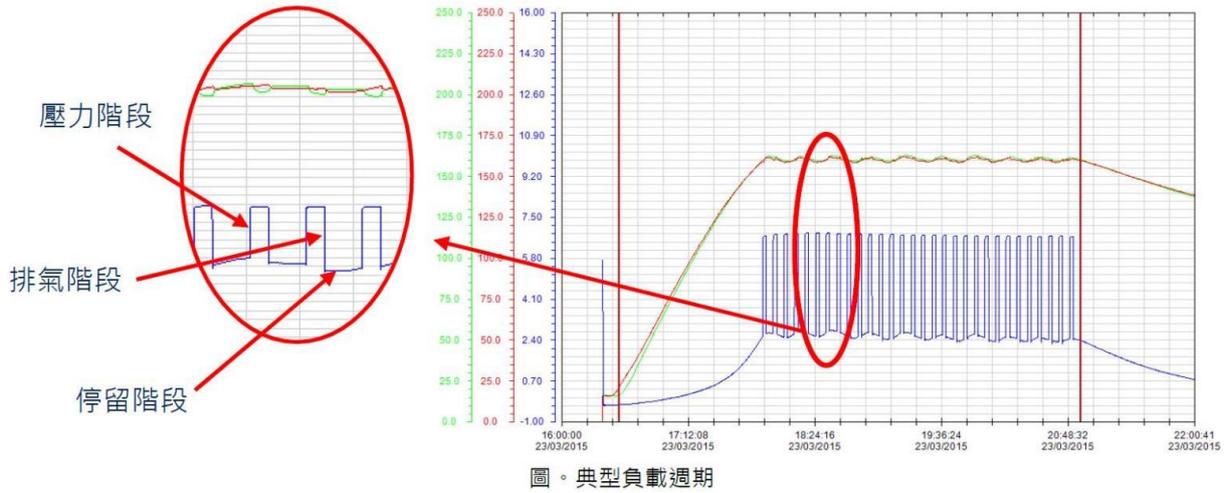


圖 22 負載週期

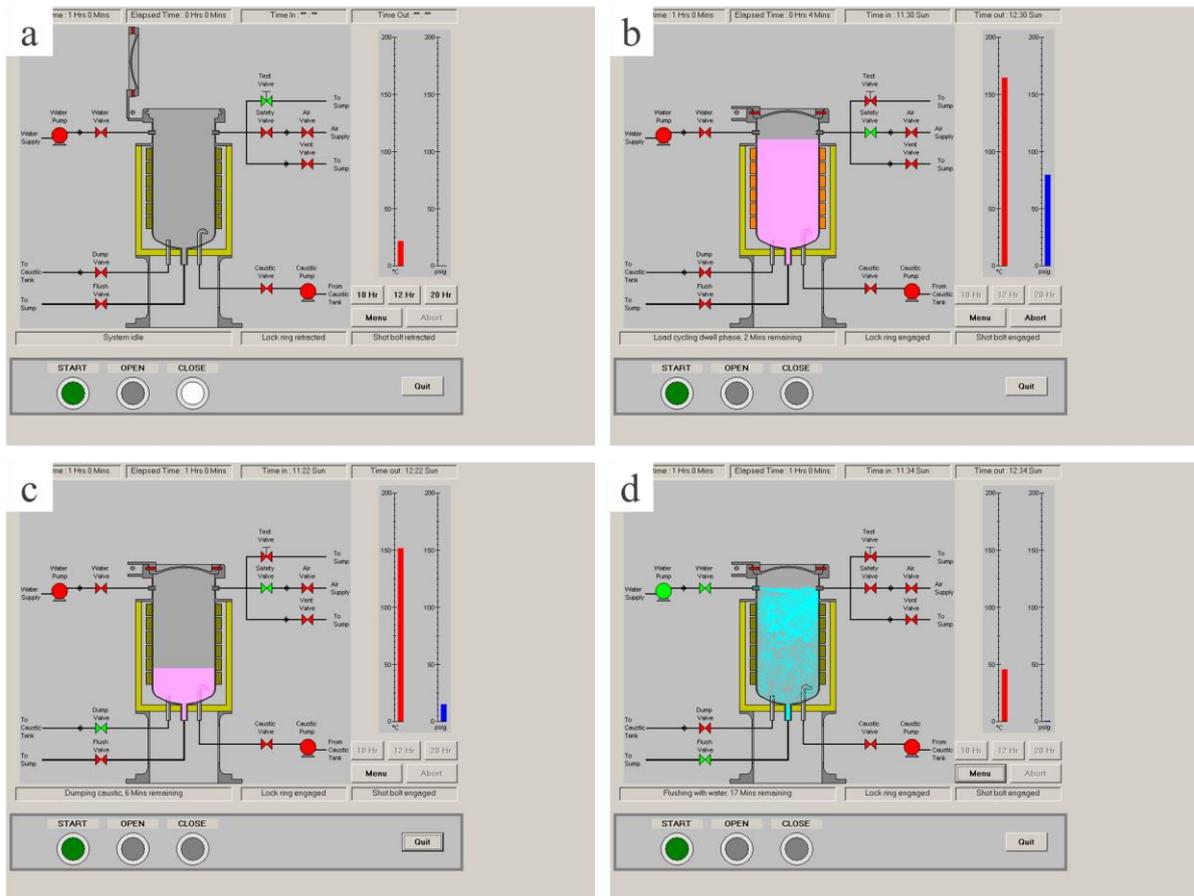


圖 23 (a)準備開始 (b)循環加入氫氧化鉀/加壓/減壓 (c)卸載過濾清氣
化鉀 (d)清洗

三、LITHOZ 公司學習陶芯 3D 列印技術

渦輪葉片鑄造過程中採用陶瓷芯來塑造內部冷卻通道，葉片內部中空空間的目的是在渦輪發動機運行期間提供冷卻，從而允許工作氣體的溫度升高；此外，中空的空間減輕了葉片的重量，從而減少了驅動軸的負載。在鑄造過程中，只有使用特殊的陶瓷芯才能在葉片內部獲得如此精確的形狀，單晶鑄造製程所使用的陶瓷型芯需在 1500 °C 以上的鑄造溫度下長期耐用。為了滿足這些要求，芯體材料應具有以下特性：可進行複雜形狀成型、成型和燒結過程中收縮率低、表面粗糙度小（能夠在鑄造後實現內部葉片通道的良好映射）以及低熱膨脹係數（確保型芯在液態合金鑄造溫度下的耐熱衝擊性和尺寸穩定性）。

LITHOZ 公司是陶瓷 3D 列印技術的領先企業，其最新的陶芯 3D 列印技術採用基於光刻的陶瓷製造(LCM)工藝，可製造高精度、高密度的複雜陶瓷零件。該技術適用於航空航太、電子和醫療等領域，特別是在製造渦輪葉片鑄造型芯方面具有優勢。通過與 LITHOZ 交流，可深入了解陶芯材料的配方及製程參數，圖 24 為辦公室內部，圖 25 為實驗室大樓外觀。

3.1 陶瓷芯

陶瓷芯主要由二氧化矽(SiO_2)和鋇石(ZrSiO_4)組成，陶瓷芯的典

型成分包括二氧化矽和鋨石，其質量比約為 3:1，並添加 5%的添加劑以控制相的生長。添加 5%的添加劑是為了控制相的生長，用於維持陶瓷芯的尺寸穩定性和機械性能，這些添加劑可能包括氧化鋁、氧化鈣或其他金屬氧化物，它們能夠影響結晶過程，從而優化陶瓷芯的最終性能。

其中二氧化矽作為主要成分具有多項優異特性，使其成為理想的陶瓷芯材料。二氧化矽的高熔點約為 1700°C，這一特性使其能夠在金屬鑄造的高溫環境中保持形狀穩定，確保冷卻通道的精確度。二氧化矽具有低熱膨脹係數，在高溫下其尺寸變化很小，有助於維持冷卻通道的精確幾何形狀。這種尺寸穩定性對於製造高精度的冷卻通道極為重要，因為渦輪葉片的性能很大程度上依賴於這些通道的精確設計。另一個使二氧化矽成為理想陶瓷芯材料的重要特性是其在鹼性溶液中的可溶性。這一特性使得陶瓷芯能夠在鑄造後通過化學方法輕易去除，而不會損壞金屬基體。這種易於去除的特性對於保留複雜的內部冷卻結構極為重要，因為這些結構往往包含許多細小和彎曲的通道。

此外，二氧化矽作為原料相對便宜且易於獲得，其加工過程也相對簡單，這些因素使得使用二氧化矽作為陶瓷芯材料具有良好的成本效益，尤其在大規模生產高性能渦輪葉片時。

總的來說，二氧化矽的高熔點、低熱膨脹係數、對鹼的可溶性以及成本效益等特性，使其成為製造渦輪葉片陶瓷芯的理想材料。這些特性不僅滿足了高溫鑄造過程的嚴格要求，還確保了複雜冷卻結構的精確製造和後續去除，從而為生產高性能渦輪葉片提供了可靠的技術支持。

3.1 光刻陶瓷製造 Lithography-based ceramic manufacturing LCM):

逐層製造 (Additive Manufacturing, AM)，將真實的 3D 結構從實體電腦模型直接生產為實體原型含陶瓷材料的液體 (或漿料)，金屬和陶瓷領域，越來越多的材料可以使用逐層製造技術進行加工，例如光刻化陶瓷製造 (LCM)，其優點是結構分辨率高，並且與其他可用的增材製造技術相比，可以製造高性能的緻密陶瓷部件。

光刻化陶瓷製造，該技術利用藍光照射使光引發劑分解，啟動聚合反應，將樹脂作為陶瓷顆粒的黏合劑，並逐層堆疊製造出成品，是一種用於高性能和近緻密陶瓷的逐層製造工藝，具有高表面質量和高分辨率 (635 dpi) [26]。由光活性聚合物組成的懸浮液的光 (波長 465 nm) 曝光建構了 LCM 技術的基礎[27][28]。以 CeraFab7500 為例[29]，是第一台商用 3D 列印機 (Lithoz GmbH)，其 x、y 方向解析度為 40 μm ，z 方向解析度為 5 μm 至 100 μm 。

光刻化 3D 列印陶瓷技術要考慮到以下幾個面向：其一是光敏樹脂，光敏樹脂體系的構成較為複雜，主要由低聚物（預聚物）、活性稀釋劑（單體）、光引發劑和各種助劑組成 [31]；通常光敏樹脂需要具有低的收縮率、適當的反應速度、良好的流動性等特性[32]。其二要考慮陶瓷顆粒，陶瓷顆粒是陶瓷漿料的主體，良好的陶瓷漿料必須具備高的固含量、低的黏度，同時陶瓷顆粒的級配也應充分考慮，過大的陶瓷顆粒在光刻化過程中會導致紫外光的照射發生偏折，導致成型後的素坯精度差、甚至不能成型等。

目前用於光刻化增材製造陶瓷芯的陶瓷材料主要有 SiO₂ 及 Al₂O₃，表格 3 為 SiO₂ 和 Al₂O₃ 光刻化陶瓷漿料研究現狀，LithaCore 450 為 Lithoz 製粉末。

3.2 陶芯 3D 列印流程

光刻化陶瓷製造流程如圖 26，自動計量覆蓋於透明桶的頂部。可移動的成型基板浸入漿料中，隨後選擇性地暴露於桶下方的可見光下進行桶式光聚作用。由數字微鏡器件(DMD) 配合進的投影系統共同生成列印層圖像。通過重複該過程，可以逐層生成三維原型件。在進行熱後處理之後，去除黏合劑並燒結原型件，即可得到具有出色機械性能和表面質量的全緻密陶瓷零部件，樣品如圖 27、圖 28。如前所述，3D 列印陶瓷鑄芯對於生產複雜的渦輪葉片冷卻通道至關

重要，其使用原料 LithaCore 450 製成陶芯成品如圖 29、圖 30。其設備及原料符合進行複雜形狀成型和燒結過程中收縮率低、表面粗糙度小以及低熱膨脹係數。

表格 2 陶瓷 3D 列印技術分類[30]

原料類型	列印技術	簡寫
漿料	立體光刻技術 Stereolithography	SL
	數字光處理技術 Digital light processing	DLP
	雙光子聚合技術 Two-photon polymerisation	TPP
	噴墨列印技術 Inkjet printing	IJP
	直寫成型技術 Direct ink writing	DIW
粉末	三維列印成型技術 Three-dimensional printing	3DP
	選擇性雷射燒結 Selective laser sintering	SLS
	選擇性雷射熔化 Selective laser melting	SLM
塊狀固體	分層實體製造技術 Laminated object manufacturing	LOM
	熔化沉積成型技術 Fused deposition modelling	FDM

表格 3 SiO₂ 和 Al₂O₃ 光刻化陶瓷漿料研究現狀

研究者	陶瓷材料	固含量(vol%)	漿料黏度(Pa·s)
Griffith ^[33]	SiO ₂	50	0.4
Bae ^[34]	SiO ₂	50	0.59
Chartier ^[35]	Al ₂ O ₃	60	110
Zhang ^[36]	Al ₂ O ₃	60	15.4
LithaCore 450	SiO ₂	63	45



圖 24 Lithoz 辦公室內展示機台



圖 25 實驗室大樓

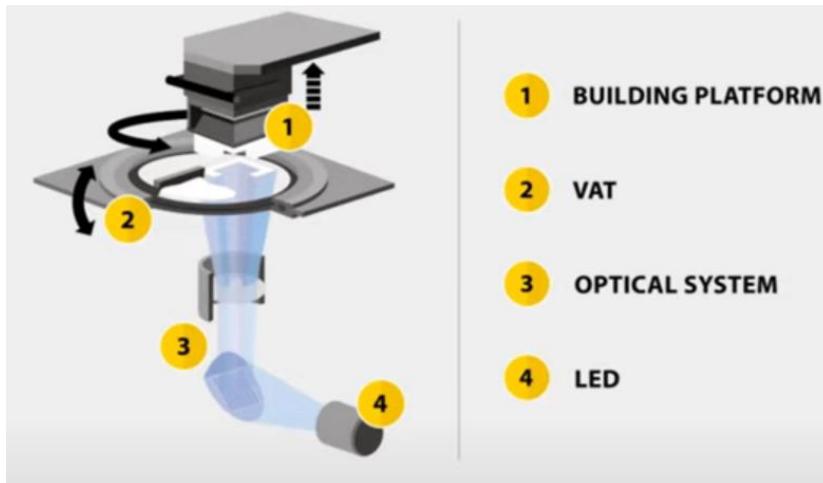


圖 26 光刻化陶瓷製造流程

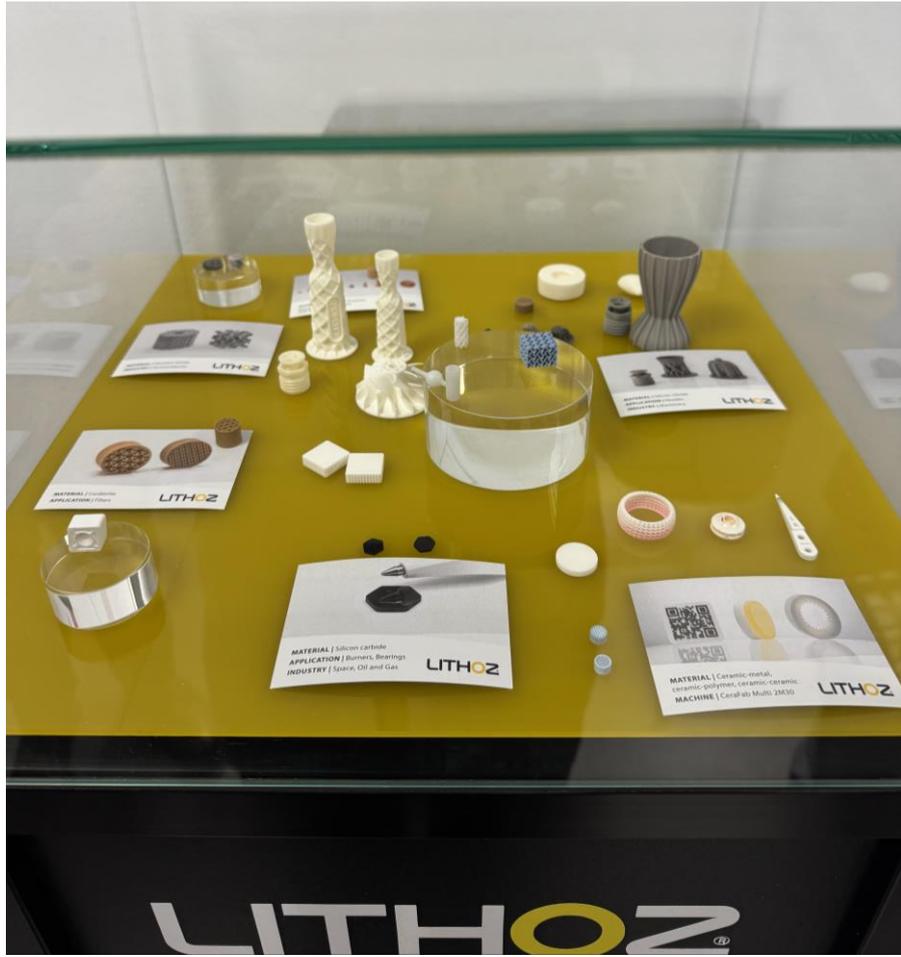


圖 27 各式樣品



圖 28 渦輪葉片陶芯樣品



圖 29 氣渦輪機葉片陶芯成品

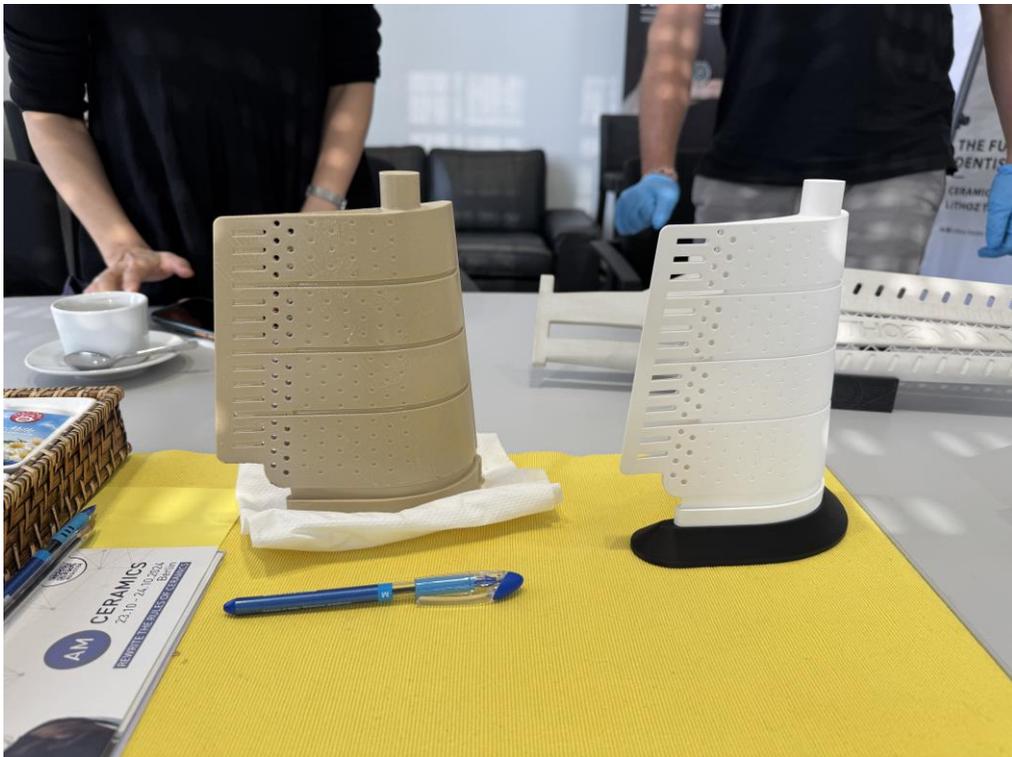


圖 30 氣渦輪機葉片陶芯成品

四、心得

光刻化 3D 列印陶瓷核芯技術和高壓釜去除陶芯機制在渦輪機葉片製造領域已經有多年的發展經驗，相關技術在許多國家和企業中也已經行之有年，相關的應用和創新也漸漸具有成熟的雛型。這次我們深入了解了這兩項技術，從實驗室到工廠，每個單位都各有其獨特的任務和貢獻。

我們拜訪了奧地利的 LITHOZ 公司，該公司是光刻化 3D 列印陶瓷技術的領先者。LITHOZ 的技術能夠製造出更複雜精細的冷卻流道結構，大幅提升葉片散熱性能。這種技術不僅提高了產品性能，還為整個行業帶來了新的可能性和發展方向。

在英國，我們參訪了 LBBC Technologies 公司，學習了他們先進的高壓釜去除陶芯技術。LBBC 的高壓釜系統能在高溫高壓環境下快速有效地溶解陶瓷核芯，顯著提高了脫芯效率。這種技術能夠處理更複雜的葉片結構，並且通過優化的壓力循環和溫度控制，提高了生產效率和產品品質。

通過整合 LITHOZ 的 3D 列印技術和 LBBC 的高壓釜技術，我們看到了一個完整的精密鑄造系統。3D 列印技術可以製造出更複雜的空心結構陶瓷芯，其中陶瓷芯的移除是關鍵步驟，而高壓釜技術則能夠更有效地去除這些複雜結構，結合這兩項技術應用在精密鑄造

中不僅提高了產品性能和生產效率，還為整個葉片再生與新製帶來了新的可能性和發展方向。

通過採用這些先進技術，本所可以在產品競爭力、生產效率和成本控制等方面獲得顯著優勢。

五、建議事項

利用陶瓷芯 3D 列印的技術，可製作空心結構陶芯。透過設計產生三維圖檔，實現複雜冷卻流道結構設計，提升渦輪葉片的散熱性能和效率；相較於傳統陶芯製程，可快速調整設計，縮短新品開發時間，減少模具投資，降低小批量生產成本。

1. 建立自主之熱通道組件自製技術，降低備品購置受制於原廠家予取予求之談判籌碼
2. 緊急與困難處理之損傷零配件進行關鍵性之新品維護替換
3. 填補嚴重損傷而無法進行再生使用之熱段組件再生數量
4. 分析陶瓷芯的配方及其在 3D 列印過程中的物理和化學變化，別是在其在高壓釜浸出性能的影響。

六、參考資料

- [1] Reed R. Superalloys Fundamentals and Applications: Cambridge University Press; 2006
- [2] Prasad R. Progress in Investment Castings http://cdn.intechopen.com/pdfs/39309/InTechProgress_in_investment_castings.pdf. [13th November 2013]
- [3] Sharma SK, Kashyap SC. Ionic interaction in alkali metal hydroxide solutions — A raman spectral investigation. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1972;34(12):3623-30.
- [4] Pataki L, Zapp E. Basic analytical chemistry. Oxford: Pergamon; 1980.
- [5] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects 2011.
- [6] Adetunji, D. (2019). Chemistry and physics of the ceramic core leaching process (Doctoral dissertation, University of Birmingham)
- [7] Sipos PM, Hefter G, May PM. Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2000;45(4):613-7
- [8] Solvay. Liquid caustic soda viscosity <http://www.solvay.com/en/marketsand-products/markets/index.html> 2004 [6th July 2015].
- [9] Corporation OC. Caustic potash handbook <http://www.oxy.com/ourbusinesses/chemicals/products/documents/causticpotash/kohhandb.pdf>. 2013 [6th July 2015].
- [10] Papirer E. Adsorption on Silica Surfaces: Taylor & Francis; 2000.
- [11] Greenberg SA. The Depolymerization of Silica in Sodium Hydroxide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. 1957;61(7):960-5.
- [12] Alexander GB, Heston WM, Iler RK. The Solubility of Amorphous Silica in Water. *The Journal of Physical Chemistry*. 1954;58(6):453-5.
- [13] Xiao Y, Lasaga AC. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $H^+(H_3O^+)$ catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994;58(24):5379-400.
- [14] Xiao Y, Lasaga AC. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH^- catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996;60(13):2283-95.
- [15] Sjöberg S. Silica in aqueous environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996;196:51-7.
- [16] Belton DJ, Deschaume O, Perry CC. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *The FEBS Journal*. 2012;279(10):1710-20.
- [17] Criscenti L, Kubicki J, Brantley S. Silicate Glass and Mineral Dissolution: Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q3 Si by H_3O^+ Using Ab Initio Methods 2006. 198-206 p.

- [18] Allen L, Matijević E, Meites L. Exchange of Na⁺ for the silanolic protons of silica. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971;33(5):1293-9.
- [19] Dove PM, Nix CJ. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997;61(16):3329-40.
- [20] Feng X, Thomas MDA, Bremner TW, Folliard KJ, Fournier B. Summary of research on the effect of LiNO₃ on alkali-silica reaction in new concrete. *Cement and Concrete Research*. 2010;40(4):636-42.
- [21] Kim T, Olek J. The effects of lithium ions on chemical sequence of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 2016;79:159-68.
- [22] Leemann A, Lörtscher L, Bernard L, Le Saout G, Lothenbach B, Espinosa-Marzal RM. Mitigation of ASR by the use of LiNO₃—Characterization of the reaction products. *Cement and Concrete Research*. 2014;59:73-86.
- [23] Pickard H, Eastwood J. *Ceramic Core Leaching Autoclave Systems*. New Pudsey: LBBC Technologies; 2012.
- [24] Brennen C. *Fundamentals of multiphase flow*. Cambridge: Cambridge University Press; 2009.
- [25] Eisenberg P, Research USOO, Hydronautics i. *Cavitation and Impact Erosion: Concepts, Correlations, Controversies*. California: Hydronautics, Incorporated; 1969.
- [26] J. Homa Lithoz GmbH Rapid prototyping of high-performance ceramics opens new opportunities for the CIM industry *Powder Inject. Mould. Int.*, 6 (3) (2012)
- [27] U.K. Fischer, N. Moszner, V. Rheinberger, W. Wachter, J. Homa, W. Längle, Lichthärtende Keramikschlicker für die stereolithographische Herstellung von hochfesten Keramiken, EP 2 404 590 A1 (2012).
- [28] J. Ebert, J. Homa, et al., Verfahren zum schichtweisen Aufbau eines Formkörpers aus hochviskosem photopolymerisierbarem Material, EP 2 505 341 B 1 (2011).
- [29] J. Homa Rapid prototyping of high-performance ceramics opens new opportunities for the CIM industry *Ceram. Trans.* 258, Wiley, 6 (3) (2012)
- [30] Chen Z., Li Z., Li J., et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 39(4):2661-687.
- [31] 刘庆壮, 许路佳, 范立成. 陶瓷快速成型技术研究现状与展望 [J]. *机械制造与自动化*, 2020, 49(05):50-52.
- [32] 徐豪, 黄丽婕, 何鹏, 等. 3D打印用双组分丙烯酸酯光敏树脂制备与性能 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(09):72-77.
- [33] JW halloran, M Griffith, TM Chu. *Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals* [P]. the US, 2000.
- [34] Bae C. Integrally cored ceramic investment casting mold fabricated by ceramic stereolithography [J]. *Applied Ceramic Technology*, 2011, 6 (8): 1255-1262.

- [35]CHARTIER T , CHAPUT C , DOREAU F , et al. Stereolithography of structural complex ceramic parts [J]. Journal of Materials Science 2002 , 37 (15) : 3141-3147.
- [36]ZHANG K , XIE C , WANG G , et al. High solid loading , low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing [J]. Ceramics International , 2019 , 45 (1) : 203-208.