

等离子旋转电极雾化法制备钛核壳粉末工艺研究

巴运炜, 杨星波, 孙念光, 向长淑, 王辉, 杨信文

(西安赛隆增材技术股份有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 通过对现有的等离子旋转电极雾化 (plasma rotating electrode atomization, PREP) 制粉设备进行改进, 在用纯钛棒料制粉过程中调节不同氮气通入流量, 制备出内部为低氮量表层为高氮量的核壳结构粉末。利用标准振筛机、激光粒度分析仪、X射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、X射线光电子能谱 (XPS) 对粉末粒度分布、微观形貌、组织结构等进行表征。结果表明: 通入氮气后的粉末粒径比不通氮气的粉末粒径要小, 当通入氮气流量由 3 L/min 增加到 8 L/min 时, 粉末粒径呈现先减小后增大的变化趋势。通入氮气可以有效地抑制纯钛金属粉末中卫星粉的形成, 同时改善球形粉末的表面形貌使其变得光滑, 但是也会使粉末中出现长条状和球化不充分的异形粉末颗粒。在不同氮气流量下所制备的粉末表面都均匀分布 N 元素, 形成了 $Ti-N_x$ 组织的壳层, 粉末表层的氮含量明显高于内部。

关键词: 等离子旋转电极雾化; 核壳结构; 粉末; 纯钛; 氮化钛

中图法分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)03-0772-07

1 引言

核壳结构是由微米或纳米尺寸的颗粒作为内部核心, 然后在核心上包覆一层或多层均匀的异质或同质的材料形成外部壳层, 通过化学键或物理吸附作用使核心和外壳相连的结构。根据核壳结构的组成和结构特点, 可以将其分为硬核壳结构材料、软核壳结构材料、多层核壳结构材料以及中空核壳结构材料几种类型。由于核壳结构的核心与外部壳层通常是由两种以上的不同的材料组成, 因此核壳结构材料通常具有独特的物理化学性能, 可广泛应用于光学、电化学、催化、生物医药、能源环境等领域^[1-4]。

核壳材料常用的制备方法主要有溶胶凝胶法^[5-7]、化学镀法^[8-10]、水热法等^[11-13]、共沉淀法^[14]、自组装法^[15-17]、微乳液法^[18-19]、模板法^[20-21]等。溶胶-凝胶法制备过程复杂, 反应速度慢, 周期长, 生产过程易产生杂质, 后处理流程复杂, 干燥过程中易产生裂纹影响产品质量; 化学镀法沉积壳层结构的均匀性易受电极表面状态影响且只能用于导电材料; 水热法对设备要求高, 技术难度大, 使用范围有限; 共沉淀法制备核壳结构材料易出现壳层不均匀或核材料裸露; 自组装法生产过程受分子间作用力、溶剂性质等多种因素影响而难以精确控制, 生产耗时长, 效率低; 微乳液法难以精确控制核壳颗粒的粒径分布, 稳定性差, 且后处理需要多次清洗和分离; 模板法中模板去除困

难, 生产成本高, 核壳结构尺寸受模板尺寸限制。

本研究提供了一种制备核壳结构材料的新方法, 即在现有等离子旋转电极雾化制粉设备基础上进行改进, 增加氮气控制系统。通过在雾化制粉过程中将高纯氮气通入雾化室内, 使熔融的液膜与氮气接触, 随着液膜破碎雾化最终形成内部为低氮量而表层为高氮量的核壳结构粉末。研究讨论了不同氮气流量对核壳粉末的粒度、表面形貌、物相组成及成分的影响, 为高品质核壳结构复合材料粉末制备技术及工艺开发提供了新的思路和方法。

2 实验

实验采用西安赛隆增材技术股份有限公司自主研制生产的 SLPA-D 型等离子旋转电极雾化制粉设备, 使用的主要原料为 $\Phi 30\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的纯钛棒料, 纯度为 99.999% 的高纯氮气。在实验中设定等离子旋转电极雾化制粉的转速、电流、进给等参数并保持不变, 通过调节通入氮气流量的大小实现不同条件下核壳粉末制备。具体制粉工艺如表 1 所示。

采用 BZJ-200 拍击式标准振筛机和 Malvern Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测试粉末粒度分布和粒径大小, 采用 Dmax Ultima IV 型 X 射线衍射仪测试粉末物相组成, 采用 JSM-IT510 型扫描电子显微镜观察粉末表面形貌及元素分布能谱, 采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱及俄歇电子能谱联用仪分析粉末表面成分。

收稿日期: 2025-06-27

基金项目: 陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-181)

作者简介: 巴运炜, 男, 1988 年生, 硕士, 西安赛隆增材技术股份有限公司, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86232183, E-mail: byunwei@126.com

表1 核壳粉末的制备工艺参数

Table 1 Preparation process parameters of core-shell powders

Rotation speed/ r·min ⁻¹	Current/ A	Feed rate/ mm·s ⁻¹	Nitrogen flow rate/ L·min ⁻¹
35 000	800	2	0
35 000	800	2	3
35 000	800	2	5
35 000	800	2	8

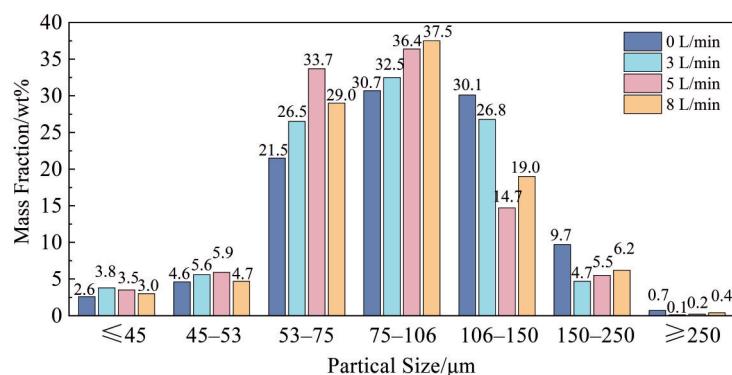


图1 不同氮气流量制备的粉末粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of powders prepared with different nitrogen flow rates

9.7%，小于150 μm的粉末收率为89.5%。通入氮气后的3组粉末中106~150 μm和150~250 μm区间的占比下降明显，53~75 μm和75~106 μm区间的占比增加显著，小于53 μm的粉末占比略有增加，当氮气流量为3、5和8 L/min时，小于150 μm的粉末收率分别为95.2%、94.2%和93.2%。

分别对制备的4组粉末中小于150 μm的粒度区间进行激光粒度测试，结果见表2所示，可以看出通入氮气后的粉末粒径 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 数值均小于不通氮气的粉末粒径数值，而且随着通入氮气流量的增加，粉末粒径 D_{10} 和 D_{50} 呈现先减小后增大的变化趋势，这与图1中的粉末粒度分布结果相吻合。

由此表明在粉末制备过程中通入氮气会使粉末粒径变小，当适量的氮气通入雾化室并作用于棒料端面时，氮气的动能冲击及氮气与熔融液体发生的反应共同作用降低了熔液的表面张力，此时熔池液膜相对稳定，有利于破碎形成粒径更加细小的粉末。当过量的氮气作用于熔池表面时，氮气对熔池的冲击及氮气与熔融液体之间的反应更加剧烈，破坏了熔池表面的液膜稳定性，使得离心力对熔液作用及破碎效果降低，粉末粒度开始变粗。

3.2 不同氮气流量对粉末表面形貌的影响

在未通氮气情况下制备的纯钛金属粉末基本为球形或近球形，但可看到其中夹杂有粘连的卫星粉（图2a中标记处），这是由于在PREP制粉过程中，纯钛的热导率较低以及纯钛液体表面张力较大，导致所制备的粉末粒径偏粗且粉末冷却速度较慢，占比较少的细粒径粉末极

3 结果与讨论

3.1 通入氮气对粉末粒度的影响

图1为不同氮气流量条件下制备的粉末粒度分布，可以看出制备的4组粉末粒度均集中在53~150 μm区间，大于150 μm和小于53 μm的区间占比较低。通过对通入氮气前、后制备的粉末粒度分布变化发现，通入氮气前106~150和150~250 μm区间占比分别为30.1%和

易与未完全冷却凝固的粗粒径粉末碰撞、粘连形成卫星粉。将粉末进一步放大可以看出（图2b），粉末颗粒表面分布着“丘陵状”高低起伏的褶皱，同时在有些颗粒表面还可以看到部分区域存在明显的粗大树枝晶凝固组织。粉末表面产生褶皱的原因是在PREP制粉过程中金属液滴在大过冷度条件下表面快速冷却凝固^[22]而发生收缩，液滴内部由于热导率较低体积收缩程度较小，这种表层和内部收缩不均匀的情况下就会导致表面应力集中，从而在粉末表面形成这种“褶皱”结构。同时由于雾化室内的温度梯度变化较大以及液滴内部微观偏析^[23]，导致颗粒表面部分区域形成粗大发达的树枝晶组织。

图2c、2e、2g分别是通入氮气流量为3、5和8 L/min时制备的粉末，图中均未发现有粘连卫星粉的存在，但出现了少量长条状未球化的块体和球化不完全的异形粉末颗粒，而且随着氮气流量的增加，粉末中长条状未球化的

表2 不同氮气流量制备粉末的粒径

Table 2 Particle size of powders prepared with different nitrogen flow rates (μm)

Nitrogen flow rate/L·min ⁻¹	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	58.417	89.025	134.669
3	56.347	87.668	134.568
5	50.794	80.401	127.693
8	53.122	81.450	124.885

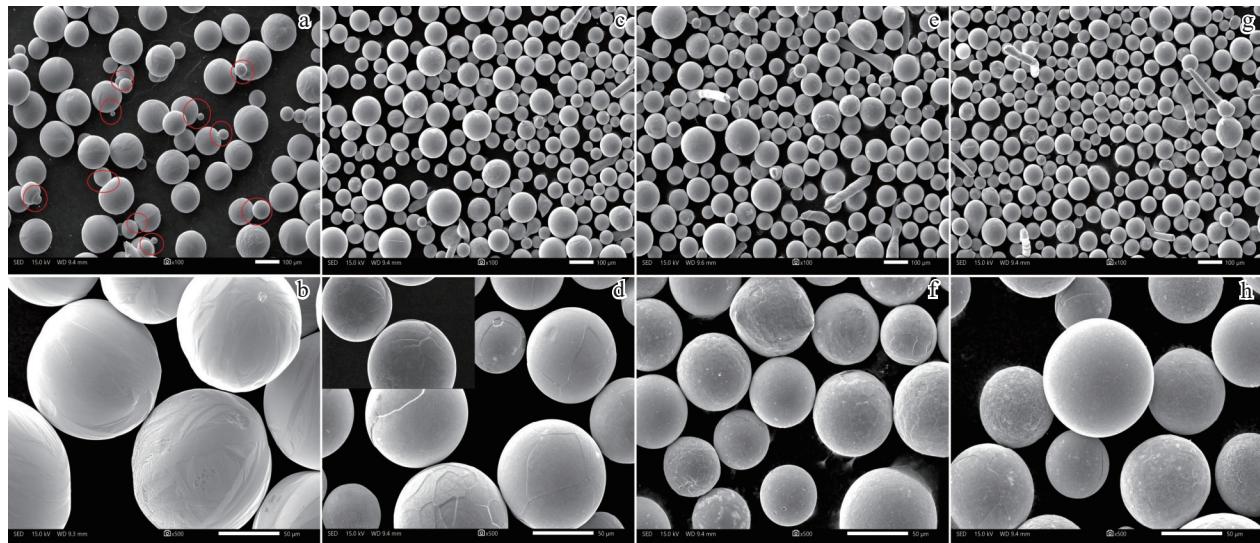


图2 不同氮气流量制备粉末的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of powders prepared with different nitrogen flow rates: (a, b) 0 L/min, (c, d) 3 L/min, (e, f) 5 L/min, (g, h) 8 L/min

块体数量也增多。图2d是氮气流量为3 L/min的粉末放大图,可以看出粉末颗粒具有层状凝固特征,且在部分颗粒表面出现凝固层包裹不均的现象。图2f和2h分别是2e和2g的放大图,通过对比发现,增加氮气通入流量,粉末表面凝固层包裹不均的现象逐渐减弱,粉末表面逐渐变得光滑均匀。

在通入氮气后,一方面粉末粒径整体变小有利于粉末颗粒快速冷却凝固,细粉与未完全凝固的粗粉发生粘连的情况大大减少;另一方面通入氮气后的粉末表面形成氮化钛壳层,其熔点近3000 °C,在雾化冷却过程中也将最先达到临界温度3000 °C以下而使表层氮化钛迅速凝固,当细粉与粗粉碰撞时其表面的氮化钛壳层均已充分凝固,形成卫星粉的几率大大降低,所以通入氮气可以有效地抑制纯钛金属粉末中卫星粉的形成。

当氮气流量较小时(3 L/min),在粉末表面可以形成一定量的氮化钛,有助于提高表面的冷却速率,但此时表面的纯钛熔液与氮气反应程度较低,熔液表面张力仍然较大,所以就会出现在包裹不均的情况下冷却凝固的现象。随着氮气流量的增大,纯钛熔液与氮气反应程度也会增强,表面形成的氮化钛更加均匀,可以在冷却过程中快速凝固成形,有效改善球形粉末的表面形貌使其变得光滑。同时氮气流量的增大对熔池的冲击作用更加明显,氮气与熔液的反应也更加剧烈,这种叠加效果破坏了熔池表面的液膜稳定性,降低了离心力对熔液破碎的作用效果,使粉末中出现长条状和球化不充分的异形粉末颗粒,而且随着氮气流量的增加,粉末中异形颗粒的数量也会增多。

3.3 不同氮气流量制备粉末的物相分析

图3是不同氮气流量条件下制备的粉末XRD图谱,可以看出,氮气通入流量为3 L/min时,有微弱的TiN特征峰出现,当氮气流量从3 L/min增加到8 L/min时,TiN的特征峰逐渐变得明显,表明在制粉过程中通入氮气,粉末中形成了TiN相,而且随着氮气流量的增加,粉末中形成的TiN含量也有所增加。此外,从图谱中还可以看到通入氮气后Ti特征峰的半高宽变大,而且部分宽化的特征峰强度也在减弱。

造成Ti特征峰宽化的可能原因是随着氮原子的渗入,引起了金属钛的晶格畸变而产生微观应力使衍射峰宽化^[24-25];另一方面通入氮气后形成的氮化钛组织在快速冷却过程中可作为晶核促进液态金属内部多点形核长大,从而降低粉末晶粒尺寸。经Jade软件分析计算的不同氮气流量条件下粉末的晶粒尺寸及微观应变见表3。

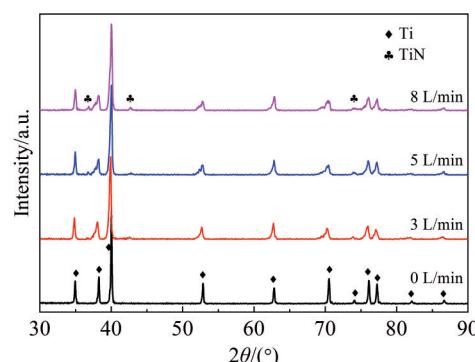


图3 不同氮气流量制备粉末的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of powders prepared with different nitrogen flow rates

表3 不同氮气流量制备粉末的晶粒尺寸和微观应变

Table 3 Grain size and microstrain of powders prepared with different nitrogen flow rates

Nitrogen flow rate/ L·min ⁻¹	Grain size/ nm	Microstrain/ %
0	92	0.05
3	42	0.13
5	56	0.16
8	35	0.12

3.4 不同氮气流量制备粉末的成分分析

表4列出了不同氮气流量条件下制备的粉末中N元素的含量,可以看出通入氮气后粉末中的N元素含量增加明显。

对不同氮气流量条件下制备的粉末截面由边缘向中心依次等距选取4个点进行了能谱分析(图4和表5),可以看出虽然在粉末内部溶入了N元素,但是粉末表层(点1)的N含量明显高于内部(点2、点3和点4)的N含量,而且内部不同位置的N含量差异较小。随着通入氮气流量的增大,粉末表层的N含量也逐渐增加。

表4 不同氮气流量制备粉末的氮含量

Table 4 Nitrogen contents of powders prepared with different nitrogen flow rates

Nitrogen flow rate/ L·min ⁻¹	Nitrogen content/ wt%
0	0.005
3	1.440
5	1.494
8	1.963

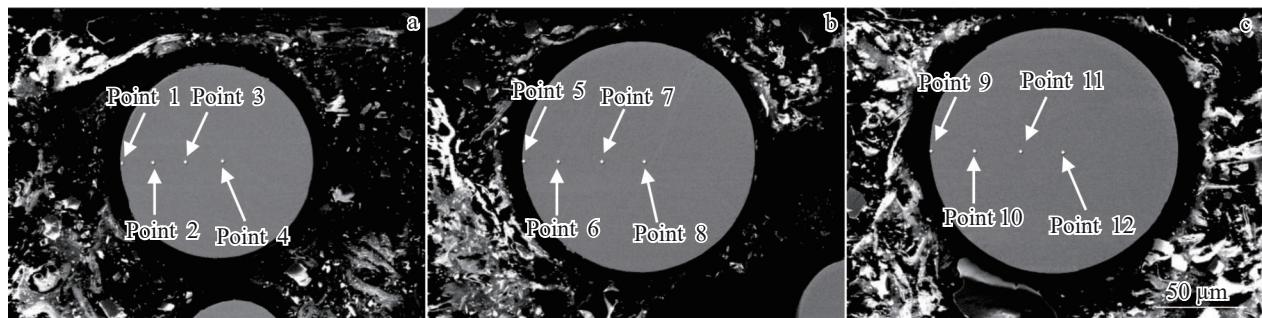


图4 不同氮气流量制备粉末的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of the power prepared with different nitrogen flow rates: (a) 3 L/min, (b) 5 L/min, and (c) 8 L/min

表5 不同氮气流量制备粉末的N元素能谱

Table 5 EDS results of element N of the power prepared with different nitrogen flow rates

Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mass fraction/wt%	8.25	2.31	2.44	2.24	10.87	2.19	2.03	2.06	11.63	2.18	1.92	1.98
Atom fraction/at%	23.52	7.48	7.89	7.25	29.42	7.12	6.62	6.71	31.05	7.07	6.27	6.46

图5为不同氮气流量条件下制备粉末的表面元素分布。图5b、5d、5f分别是通入氮气流量为3、5、8 L/min时制备粉末的表面N元素分布图。可以看出,在不同流量条件下所制备的粉末中N元素都均匀分布在粉末颗粒表面,而且在不同尺寸的颗粒表面也都均匀分布。

图6为不同氮气流量条件下制备粉末的XPS图谱。图6a、6b、6c分别是通入氮气流量为3 L/min时制备的粉末XPS全谱图、N 1s高分辨率谱图和Ti 2p的高分辨率谱图。从全谱图中可以看出有C、O、Ti、N 4种元素存在。通过查阅XPS数据库及相关文献^[26-30]可知,图6b中结合能397.4 eV(N 1s)归属为Ti-N键,图6c中结合能为458.1 eV(Ti 2p_{3/2})归属为Ti⁴⁺(TiO₂),结合能为454.5 eV(Ti 2p_{3/2})和460.5 eV(Ti 2p_{1/2})均归属为Ti-N键,经过比对可知形成的物质为TiN_{0.24}。图6d和图6g分别是氮气流量为5、8 L/min的粉末XPS全谱图,同样可以看出有C、O、Ti、N元素存在。图6e和图6f分别是氮气流量5 L/min的N 1s高分辨率谱图和Ti 2p的高分辨率谱图,图6e中结合能397.0 eV(N 1s)归属为Ti-N键,图6f中结合能为458.6 eV(Ti 2p_{3/2})归属为Ti⁴⁺(TiO₂),结合能为455.0 eV(Ti 2p_{3/2})和460.7 eV(Ti 2p_{1/2})均归属为Ti-N键,经过比对可知形成的物质为TiN_{1.01}。图6h和图6i分别是氮气流量8 L/min的N 1s高分辨率谱图和Ti 2p的高分辨率谱图,图6h中结合能397.1 eV(N 1s)归属为Ti-N键,图6i中结合能为458.1 eV(Ti 2p_{3/2})归属为Ti⁴⁺(TiO₂),结合能454.5 eV(Ti 2p_{3/2})和结合能460.7 eV(Ti 2p_{1/2})也均归属为Ti-N键,经过比对可知形成了TiN_{0.24}和TiN_{0.72}。由以上表明,通过在等离子旋转电极雾化制粉过程中通入氮气,可以在粉末表面形成Ti-N_x组织,而且随着氮气的

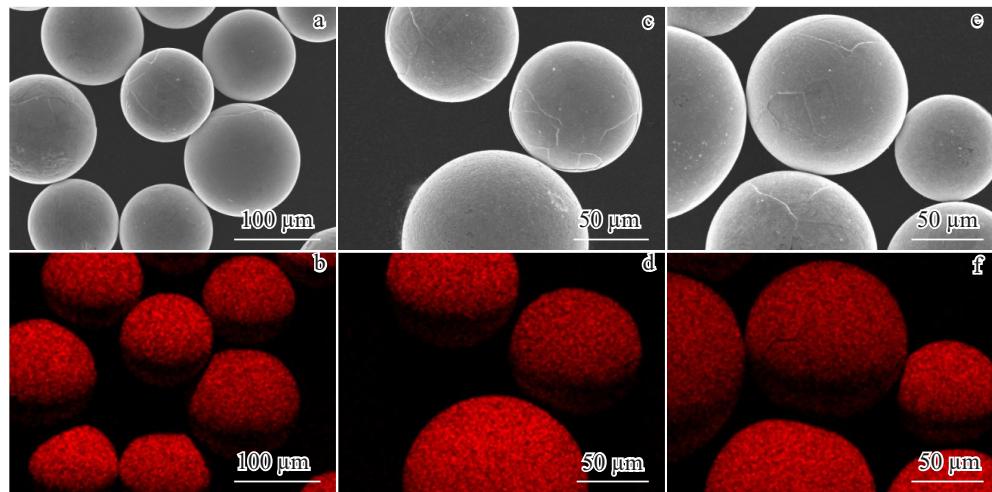


图 5 不同氮气流量制备粉末的表面形貌及 N 元素分布

Fig.5 Morphologies (a, c, e) and element N distribution (b, d, f) of powders prepared with different nitrogen flow rates: (a, b) 3 L/min, (c, d) 5 L/min, and (e, f) 8 L/min

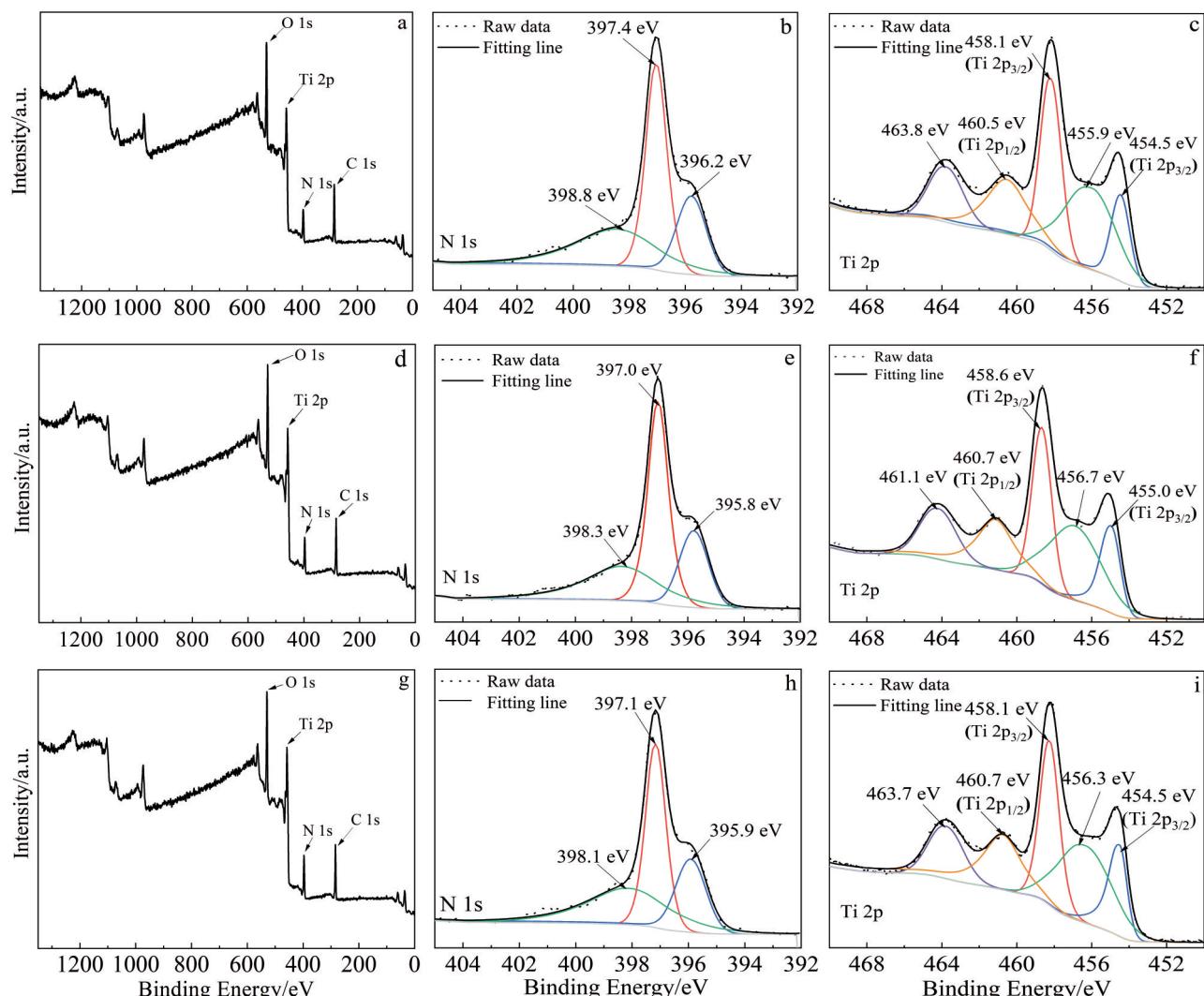


图 6 不同氮气流量条件下制备粉末的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of powders prepared with different nitrogen flow rates (a, d, g), high-resolution XPS spectra of N 1s (b, e, h), high-resolution XPS spectra of Ti 2p (c, f, i); (a-c) 3 L/min, (d-f) 5 L/min, and (g-i) 8 L/min

通入流量的变化, N与Ti之间的结合形式也存在差异。

4 结 论

1)在等离子旋转电极雾化法制备金属钛粉末过程中通入氮气可以降低粉末粒径,而且随着氮气流量由3 L/min增加到8 L/min时,粉末的粒径呈现先减小后增大的变化趋势,说明当氮气量过大时反而会不利于小尺寸粉末粒的形成。

2)通入氮气可以有效地抑制金属钛粉末中卫星粉的形成,同时可以改善球形粉末的表面形貌使其变得光滑,但是氮气的通入也会使粉末中出现长条状和球化不充分的异形粉末颗粒,而且随着氮气流量的增加,粉末中异形颗粒的数量也会增多。

3)在不同氮气流量条件下所制备的粉末表面都均匀分布并形成了 $Ti-N_x$ 组织的壳层。当氮气流量为3 L/min时形成的壳层为 $TiN_{0.24}$,当氮气流量为5 L/min时形成的壳层为 $TiN_{1.01}$,当氮气流量为8 L/min时形成的壳层为 $TiN_{0.24}$ 和 $TiN_{0.72}$ 。粉末内部溶入了少量氮元素,氮含量远低于粉末表面。

参考文献 References

- [1] Ghosh C R, Paria S. *Chemical Reviews*[J], 2012, 112(4): 2373
- [2] Chatterjee K, Sarkar S, Rao K J et al. *Advances in Colloid and Interface Science*[J], 2014, 209: 8
- [3] Gawande M B, Goswami A, Asefa T et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(21): 7540
- [4] Wang Youliang(王有良), Kang Yating(康娅婷), Zhang Wenjuan (张文娟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3348
- [5] Wang Peng(王鹏), Wu Yi(吴一), Jiang Zhufeng(姜铸锋) et al. *Chain Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2019, 32(6): 157
- [6] Dash A, Pal S K, Rai S B. *Optik*[J], 2020, 222: 165304
- [7] Cernea M, Vasile B S, Surdu V A et al. *Ceramics International*[J], 2018, 44(9): 10813
- [8] Tai Y, Chen H Y, Xu C J et al. *Materials Letters*[J], 2017, 188: 80
- [9] Li Minggang(李明钢), Wang Genshen(汪根深), Sun Dewang(孙德旺) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(5): 1367
- [10] Zhu Xingzhi(朱兴治), Gao Liping(高丽平), Guan Haiyun(管海云) et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2024, 31(5): 64
- [11] Wan Xingyuan(万兴元). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2020
- [12] Xing Z, Chen Y F, Liu C Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 708: 853
- [13] Chen J, Zhang F, Zhao Y L et al. *Applied Surface Science*[J], 2016, 362: 126
- [14] Radtchenko I L, Sukhorukov G B, Gaponik N et al. *Advanced Materials*[J], 2001, 13(22): 1684
- [15] An G S, Shin J R, Hur J U et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 360
- [16] Zhang Y L, Song L X, Zhang Y Z et al. *Chemical Physics Letters*[J], 2016, 654: 107
- [17] Lee D K, Song Y, Kim J et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2017, 499: 54
- [18] Liu P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2006, 291(1-3): 155
- [19] Asim N, Radiman S, Bin Yarmo M A. *Materials Letters*[J], 2008, 62(6-7): 1044
- [20] Sun J X, Feng B, Hu S J et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(8): 5941
- [21] Zhao T Y, Xiao L H, Liu F Q et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2013, 436: 732
- [22] Chen Huanming(陈焕铭), Hu Benfu(胡本夫), Yu Quanmao(余泉茂) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(5): 883
- [23] Tian Weixing(田卫星). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2007
- [24] Chen H Y, Wen A N, Zhong J G et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(3): 1366
- [25] Galvanetto E, Galliano F P, Borgioli F et al. *Thin Solid Films*[J], 2001, 384(2): 223
- [26] Burrow B J, Morgan A E, Ellwanger R C. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1986, 4(6): 2463
- [27] Badrinarayanan S, Sinha S, Mandale A B. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1989, 49(3): 303
- [28] Kuznetsov M V, Zhuravlev M V, Shalayeva E V et al. *Thin Solid Films*[J], 1992, 215(1): 1
- [29] Kuznetsov M V, Zhuravlev J F, Zhilyaev V A et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1992, 58(1-2): 1
- [30] Kuznetsov M V, Zhuravlev J F, Gubanov V A. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1992, 58(3): 169

Study on the Plasma Rotating Electrode Atomization Technique for Core-Shell Powder Synthesis

Ba Yunwei, Yang Xingbo, Sun Nianguang, Xiang Changshu, Wang Hui, Yang Xinwen
(Xi'an Sailong AM Technologies Co., Ltd, Xi'an 710016, China)

Abstract: By modifying the existing plasma rotating electrode atomization (PREP) powder production equipment, the core-shell structure powders with low nitrogen content in the core and high nitrogen content on the surface were successfully prepared by adjusting the nitrogen flow rate during the powder-making process with pure titanium rods. The particle size distribution, microscopic morphology, and microstructure of the powders were systematically characterized using a standard vibrating sieve, laser particle size analyzer, X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscope (XPS). The results show that the particle size of the powders with nitrogen gas were smaller than that without nitrogen gas. As the nitrogen flow rate increases from 3 L/min to 8 L/min, the particle size exhibits a trend of first decreasing and then increasing. Introducing nitrogen gas can significantly suppress the formation of satellite powders in pure titanium metal powders and make the surface of the powders smooth, but it can also result in elongated and insufficiently spheroidized shaped powder particles in the powder. Under different nitrogen gas flow rates, nitrogen is uniformly distributed on the powder surface, forming a $Ti-N_x$ microstructures shell layer, and the nitrogen content on the powder surface layer is significantly higher than that in the core.

Key words: plasma rotating electrode atomization; core-shell structure; powder; pure titanium; titanium nitride

Corresponding author: Yang Xingbo, Master, Xi'an Sailong AM Technologies Co., Ltd, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: 598375259@qq.com