

热处理温度对 Bi-2212 喷雾热分解超导粉末成相和性能的影响

杨博^{1,2}, 郝清滨², 肖鹏¹, 刘国庆², 焦高峰², 姚凯², 徐晓燕², 崔利军², 张胜楠², 李成山², 冯建情²

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用喷雾热分解法制备了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) 初级粉末, 系统地研究了热处理温度对粉末成相和性能的影响。使用 TG-DSC 分析初级粉末的失重和相变情况, 采用 XRD 分析粉末的相组成, 通过 SEM 观察粉末的微观形貌, 采用磁化法对样品的超导物理性能进行判定。结果发现, 535~570 °C, 喷雾热分解初级粉末中的硝酸盐残留物逐渐分解; 605~640 °C, Bi-2201 相形成; 温度达到 775 °C 时, Bi-2212 相开始形成, 随热处理温度的提高, 粉末结晶度持续增加, Bi-2212 相含量先增加后减少, 860 °C 是最佳的成相烧结温度。另外, 通过对 DSC 曲线和 $M-T$ 曲线的深入分析发现, 先进行 640 °C 的低温预分解, 再进行 860 °C 的高温成相烧结, 可进一步改善最终粉末的质量。

关键词: Bi-2212 粉末; 喷雾热分解法; Bi-2212 相; 成相温度; 低温预烧结

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3163-07

实用的高温超导材料主要包括各向异性带材 (REBCO, Bi-2223)^[1-3] 和各向同性圆线 (Bi-2212)^[4] 等, 已被广泛应用于强磁场磁体。通常制备大型磁体时, 需将超导带材制成超导电缆或超导体才能使用。低温超导卢瑟福电缆和铠装电缆 (CICC) 是 2 种布线方式不同的电缆, 被广泛用于各种磁体领域, 如大型质子对撞机 (LHC) 和国际热核实验反应堆 (ITER)^[5]。2 种低温超导电缆均采用圆形的低温 Nb 基超导线材作为股线^[6-7]。故要制成高温超导电缆, Bi-2212 圆线更具工程优势。同时, Bi-2212 超导材料具有高临界转变温度和高达 100 T 的不可逆场^[4], 在 4.2 K、45 T 的高场环境下, 仍能承载满足应用要求的工程电流密度^[8]。因此, Bi-2212 线材适合于制备高性能的高温超导电缆^[9-11], 是磁约束聚变反应堆和高能粒子加速器等大型高场超导磁体的理性材料之一。

Bi-2212 线材通常采用粉末装管法 (PIT) 制备, 包括 3 个关键步骤: 前驱粉末的制备、线材的成型和线材的部分熔融再结晶热处理。其中, 高质量前驱粉末的制备是获得高性能线材的基础与前提, 前驱粉末的特性很大程度上决定了最终线材的性能。

大量研究表明, Bi-2212 前驱粉末的性能与粉末的制备方法直接相关^[12-13]。Bi-2212 前驱粉末的制备方法主要包括: 氧化物混合烧结法、熔铸法、共沉淀法和喷雾热分解法。前 3 种方法制备的 Bi-2212 前驱粉末性能差别不是太明显^[13], 而喷雾热分解前驱粉末具有明显的优势。

2019 年, Jiang 等人^[14] 对 nGimat 和 MetaMateria 生产的 Bi-2212 粉末制成的超导线材进行研究, 发现 nGimat 公司采用喷雾热分解法所生产的、化学计量比为 $\text{Bi}_{2.10}\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{0.86}\text{Cu}_2\text{O}_x$ 的粉末所制备的超导线材, 工程临界电流密度和临界电流密度分别达到了 930 和 4670 A/mm² (4.2 K, 30 T), 创造了 Bi-2212 超导线材载流能力新纪录。比 MetaMateria 公司的共沉淀粉末线材和 Nexans 熔铸粉末线材载流性能高出约 1.7 倍^[15]。

喷雾热分解法是一种典型的液相反应工艺, 它利用溶液的高度化学均匀性, 可保证最终粉末组分均匀。而且工艺过程简单, 组分损失少, 能够精准控制化学计量比^[16], 适合于锂离子电池粉末^[16]、Bi-2212 超导粉末等多元粉末的制备。相比于目前常见的固相反应

收稿日期: 2022-09-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB3800201, 2017YFE0301402); 陕西省科技重大专项 (2020zdzx04-04-02); 国家自然科学基金 (52277029, 52002333); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB250020200)

作者简介: 杨博, 男, 1998 年生, 硕士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: 190687757@qq.com

法^[12]和共沉淀法^[17]粉末制备需要长时间煅烧，它整个反应过程只有短短几秒，能有效抑制粉末偏析现象的发生，保证粉末组分分布的均匀性。喷雾热分解法的工序简单，所制备的粉末为微米级球形粉末，无需粉碎研磨，直接进行简单烧结就可得到 Bi-2212 前驱粉末，操作简单方便，可连续化生产，是产业化制备 Bi-2212 前驱粉末的理想方法。

虽然 Jiang 等^[14-15]通过喷雾热分解法制备出了性能优异的 Bi-2212 前驱粉末，但粉末热处理过程中 Bi-2212 相的形成机制和粉末性能提升机制尚不明确。这对喷雾热分解粉末的国产化以及喷雾热分解粉末性能的进一步提升是不利的。

本研究采用喷雾热分解法制备 Bi-2212 初级粉末，将粉末在不同温度或不同组合温度下进行热处理，研究粉末烧结过程中的相演变过程，探讨不同烧结温度以及不同组合温度烧结对粉末性能的影响，为高性能 Bi-2212 前驱粉末的制备提供理论和实验指导。

1 实验

实验用 Bi-2212 粉末采用喷雾热分解法制备。利用纯的 Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃、Cu 片、浓硝酸试剂，按名义组分为 Bi_{2.10}Sr_{1.90}Ca_{0.86}Cu₂O_x，配置金属离子的硝酸盐混合溶液，加入 5% 过量硝酸，防止晶体析出，加入适量去离子水，使前驱溶液的阳离子浓度为 1 mol/L。喷雾热分解的具体过程为：通过蠕动泵将预先配置的前驱溶液，泵入雾化器内，溶液在雾化器中被超声雾化成微小液滴后，由载气带入热分解室内，在 800 °C 高温条件下迅速分解成初级粉末，随后粉末随载气进入收集室，被布袋收集装置捕获，最后通过气锤使布袋收集装置上的粉末落入收集瓶内^[18]，获得理想配比的初级粉末（见表 1）。

采用德国-耐驰 STA 499 F5 型热分析仪对初级粉末进行 TG-DSC 分析。空气气氛中，以 20 °C/min 的升温速率，将初级粉末从室温加热到 1000 °C，获得初级粉末的 TG-DSC 曲线。

根据 TG-DSC 曲线结果，在 640~870 °C 区间，对初级粉末进行烧结热处理（见表 2），研究热处理温度对喷雾热分解粉末的影响。

表 1 初级粉末的阳离子化学计量比

Table 1 Cation stoichiometric ratio of primary powders

Characteristic	Bi	Sr	Ca	Cu
Nominal stoichiometry	2.1	1.90	0.86	2
Measured stoichiometry	2.1	1.89	0.88	1.94
Standard deviation (mol%)	0	-0.53	+2.33	-3.00

表 2 Bi-2212 初级粉末的热处理工艺

Table 2 Heat treatment process of Bi-2212 primary powder

Powder number	Heat treatment	
	Temperature/time	Atmosphere
1	640 °C/3 h	Air
2	740 °C/3 h	
3	800 °C/3 h	
4	850 °C/3 h	
5	860 °C/3 h	
6	850 °C/3 h+870 °C/3 h	

为了进一步分析各烧结温度下 Bi-2212 粉末的性能，将不同温度下热处理后的粉末采用单轴压片机进行压片，后进行高温烧结。通过测试块体的性能，判定 Bi-2212 粉末的性能。压片时：压力为 10 MPa，保压 5 min；烧结时：温度为 860 °C，保温 10 h，最终块体参数见表 3。

利用 X 射线衍射仪（Rigaku D/MAX2000PC）确定前驱粉末的相组成，使用 Jade6.5 进行全谱拟合，计算相含量。通过场发射扫描电子显微镜（JSM-6700F），观察样品形貌。采用 Image J 分析样品 SEM 图像，获得晶粒尺寸。采用综合物理测试系统 PPMS，测定 Bi-2212 块材的 *M-T* 曲线，判定粉末超导物理性能。*M-T* 曲线的测试过程为：先采用零场冷却（ZFC），将样品冷却至 5 K，然后施加 0.5 mT 磁场（磁力线平行于块材的宽面），后缓慢升温至室温。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

图 1 为喷雾热分解初级粉末的 TG-DSC 曲线。可以看到，DSC 曲线在 550 °C（535~570 °C）、620 °C（605~640 °C）、800 °C（775~835 °C）和 877 °C 至 886 °C（870~890 °C）时存在 4 个吸热峰。其中，550、620 和 886 °C 吸热峰位置，出现质量的大幅降低，说明样品在该温度下出现剧烈的分解反应。800 和 877 °C 的吸热峰不明显，且质量也没有明显的变化，说明样品在此温度附近发生合成反应或缓慢的分解反应。

表 3 Bi-2212 块体尺寸和质量

Table 3 Size and mass of Bi-2212 block

Temperature/°C	Block size/mm	Block mass/g
640	2.54×2.54×0.95	0.020
740	2.86×2.70×0.88	0.030
800	2.70×2.62×0.91	0.040
850	2.91×2.89×0.87	0.037
860	2.89×2.83×0.92	0.039
870	2.88×2.37×0.67	0.038

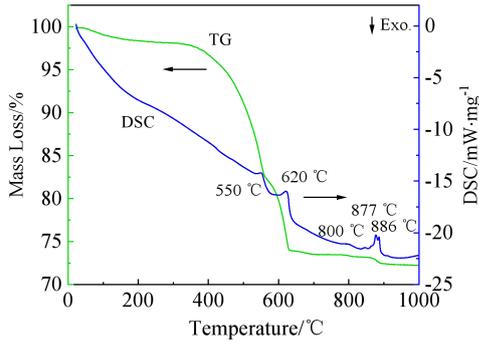


图 1 初级粉末 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of primary powder

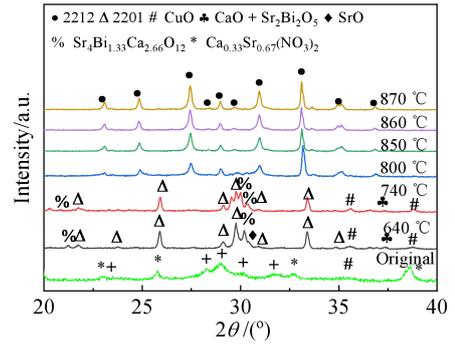


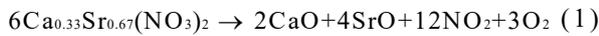
图 2 不同烧结温度粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of powders at different sintering temperatures

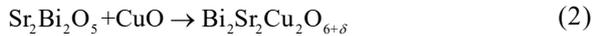
2.2 粉末相演变

图 2 为喷雾热分解初级粉末以及初级粉末在不同温度 (640、740、800、850、860、870 °C) 烧结后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 喷雾热分解初级粉末由 $\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 和 CuO 组成。

640 °C 热处理后, 粉末中的主相为 Bi-2201 相, 同时也存在 $\text{Sr}_4\text{Bi}_{1.33}\text{Ca}_{2.66}\text{O}_{12}$ 、 CaO 、 SrO 和 CuO 等氧化物。结合 DSC 结果以及文献[19]结果, 喷雾热分解初级粉末在 640 °C 烧结时, 会发生硝酸盐的分解, 并伴随着 Bi-2201 相形成。其中, 535~570 °C, $\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}(\text{NO}_3)_2$ 残留物发生分解, 可由式 (1) 表示:

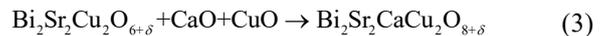


605~640 °C, Bi-2201 相形成。反应由式 (2) 表示:



当烧结温度在到 800 °C 以上, Bi-2212 形成过程

基本完成, 此时粉末中基本上只存在 Bi-2212 相。结合 DSC 结果, 温度超过 775 °C 时, 化学反应可由式 (3) 表示:



2.3 不同温度热处理后的粉末微观形貌

图 3 给出了在温度 640、800、860 °C 下烧结粉末的 SEM 形貌。可以看到, 640 °C 时球形粉末中心开始出现黑色斑点, 且有些小型粉末颜色偏深, 这说明球形粉出现塌陷, 晶粒开始生长; 800 °C 时扁平状晶粒已经基本成型, 但依然可以看到晶粒存在球状团聚现象, 证明 Bi-2212 相是从喷雾热分解球形粉内部形成; 860 °C 时, 球状粉末之间部分结合形成更大尺寸的晶粒, Bi-2212 晶粒生长为大尺寸片状晶。

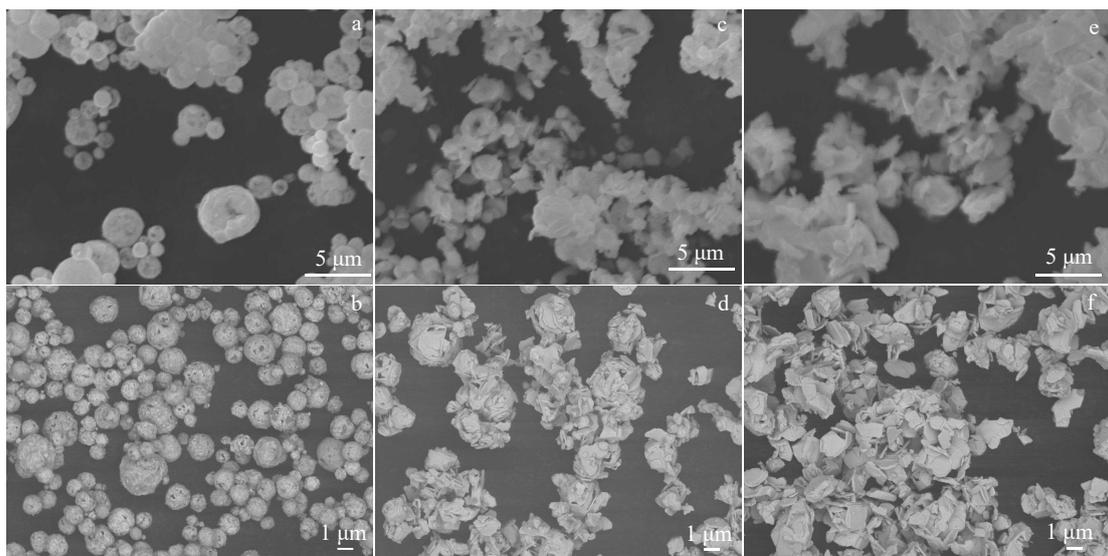


图 3 不同温度热处理粉末的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of powders heat-treated at different temperatures: (a-b) 640 °C, (c-d) 800 °C, and (e-f) 860 °C

图 4 为不同烧结温度下粉末微观晶粒尺寸的统计图。图 5 为晶粒尺寸随温度的变化。结合粉末的形貌,随着烧结温度的提高,可分为 3 个阶段: 640~740 °C 时, Bi-2201 相形成, 粉末持续呈球形, 直径略有增加; 740~800 °C 时, 球形粉末破碎, 外壳生长成为片层状的 Bi-2212 晶粒, 形态发生变化, 粉末尺寸也明显下降; 800~870 °C 为 Bi-2212 相的生长阶段, 晶粒尺寸随烧结温度的升高而变大。结合粉末的形貌和晶粒尺寸, 说明随烧结温度的升高, Bi-2212 粉末的结晶度逐步提高。

2.4 最佳成相温度

为确定喷雾热分解粉末的最佳烧结温度, 将 850、860、870 °C 粉末衍射图谱的 3 强峰 (115、117 和 020) 的半高宽进行对比, 同时对粉末热处理前后的质量进行统计, 得出不同烧结温度下粉末的失重情况 (见图 6b)。从图 6a 中可以看到, 870 °C 热处理粉末的三强峰的 FWHM 值均为最低, 850 °C 粉末的 FWHM 值最高。这说明 870 °C 粉末的结晶度最好, 860 °C 热处理粉末次之, 850 °C 热处理粉末结晶度最差^[17], 随着烧结温度的提高, 粉末的结晶度也越来越好。

表 4 为不同烧结温度下, 粉末热处理前后质量变化情况 (变化趋势见图 6b)。可以看到, 经过 850 °C 热处理粉末的失重率最高, 860 °C 粉末的失重率最低, 870 °C 粉末有所回升。喷雾热分解初级粉末的质量变化包括 3 部分: (1) 硝酸盐的分解 (粉末失重的

主体); (2) 氧化物之间相互反应, 生成 Bi-2212 相, 此过程中氧气参与反应, 为增重过程; (3) Bi-2212 相的分解, 该过程中存在氧气释放, 为减重过程。结合热处理前后粉末重量变化情况来看, 860 °C 粉末的失重率最低, 说明该过程中的 Bi-2212 合成反应最彻底, 吸收的环境氧气最多, 因此, 最终粉末的失重率更小。870 °C 粉末可能发生了分解反应, 相应的失重率会有所增加。

虽然一定温度范围内, 粉末的结晶度会随着烧结温度的提高而越好。但结晶度并不是粉末性能的唯一判据, 并且 870 °C 热处理粉末的失重率存在反常现象, 而高质量粉末必须含有高纯的 Bi-2212 超导相。故对各烧结温度粉末的相含量进行统计 (见图 7)。从图 7a 中可以很明显地看到, Bi-2212 相的含量在 860 °C 时达到峰值, 烧结温度达到 870 °C 时, Bi-2212 相含量略有下降, Bi-2201 相含量有所上升, (见图 7b 箭头所示), 这说明 Bi-2212 相发生了分解。将 860 和 870 °C 烧结粉末的 XRD 图谱以最强峰 (020) 进行归一化处理。图 7b 为归一化后各峰的峰值强度对比图, 从图 7b 中可以看到, 经过 870 °C 热处理后粉末的 Bi-2212 相各峰峰值均小于 860 °C 热处理粉末。这进一步表明, 当热处理温度达到 870 °C 时, 粉末中 Bi-2212 相会发生分解, 导致 Bi-2212 相含量降低, 影响粉末质量。

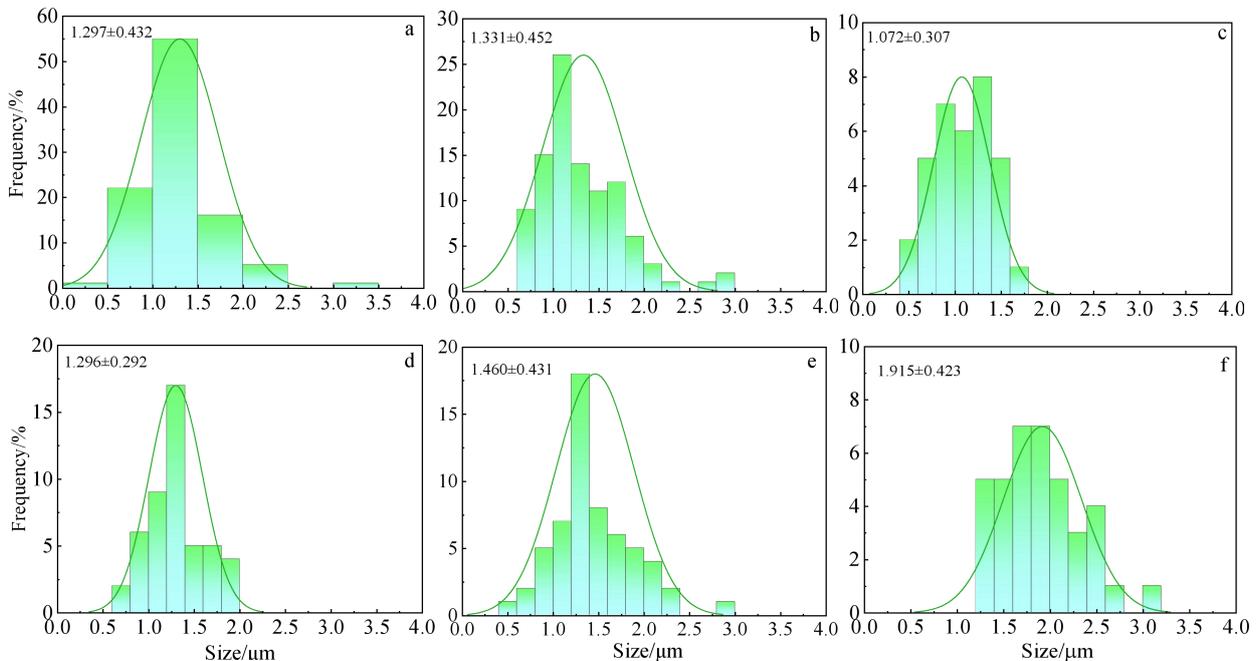


图 4 不同烧结温度下粉末晶粒尺寸统计图

Fig.4 Grain size statistics of the powders at different sintering temperatures: (a) 640 °C, (b) 740 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 860 °C, and (f) 870 °C

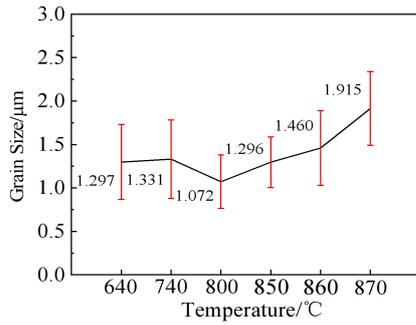


图 5 晶粒尺寸随温度变化

Fig.5 Change of grain size with the temperature

表 4 不同热处理温度粉末质量统计

Table 4 Mass statistics of powder at different heat treatment temperatures

Temperature/°C	Before sintering/g	After sintering/g	Mass loss rate/%
850	2.473	1.799	27.25
860	2.359	1.717	27.21
870	2.402	1.748	27.23

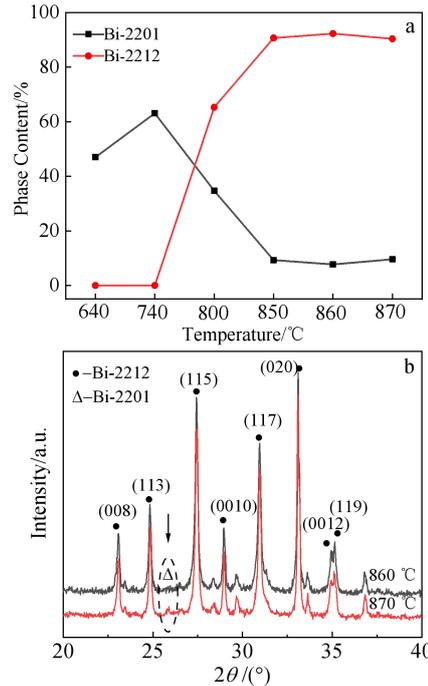


图 7 不同热处理温度粉末的相含量及 XRD 分析

Fig.7 Phase content (a) and XRD analysis results (b) of the powders at different heat treatment temperatures

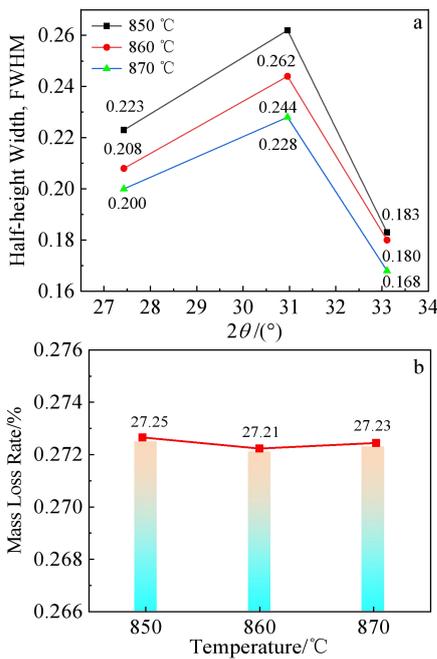


图 6 成相温度粉末的半高宽及失重率

Fig.6 Half-height width (a) and mass loss rate (b) of phase-forming temperature powder

为判定 Bi-2212 粉末的超导物理性能，将之前所制备的粉末，压制成块，经 860 °C/10 h 热处理后，测定 *M-T* 曲线（见图 8）。可以看到，4 种粉末均出现明显的超导转变，超导转变温度 *T_c* 相近，约为 85 K，进

一步确认 4 种粉末的主相均为 Bi-2212 相。同时发现 870 °C 粉末块材的抗磁性明显优于其他样品，这正好符合 870 °C 粉末分解的特征。当粉末烧结温度达到 870 °C 时，Bi-2212 相发生分解成 Bi-2201 相。将该粉末压制成块材在 860 °C 烧结时，通过逆反应，分解相又会重新生成 Bi-2212 相。由于该反应的发生，致使 870 °C 的最终块材超导晶粒之间有更好的连接性，可以形成晶间涡流。800、850 和 860 °C 块材粉末没有发生明显的反应，几乎不存在晶间涡旋电流。因此，870 °C 块材获得更好的抗磁性能，这进一步说明，当烧结温度达到 870 °C 时，会发生 Bi-2212 相的分解，860 °C 为喷雾热分解粉末的最佳成相温度。

2.5 粉末低温预烧结

考虑到初级粉末存在硝酸盐残留物，分解的 NO₂ 和 H₂O 等污染气体对粉末质量造成影响。结合 DSC 曲线，提出两步法烧结喷雾热分解初级粉末，即先对初级粉末进行温度较低的预处理，使得粉末中的硝酸盐完全分解，粉末研磨并排空炉内废气后，再进行粉末的成相烧结，获得具有高纯 Bi-2212 相的前驱粉末。对比了 2 种预烧结温度的最终粉末块材的 *M-T* 曲线（见图 9）。结果发现，740 °C 预处理粉末的抗磁性优于 640 °C 预处理粉末，但粉末在 70~75 K 和 80~85 K 2 个区域有明显拐点，这说明经 740 °C 预处理的最终粉

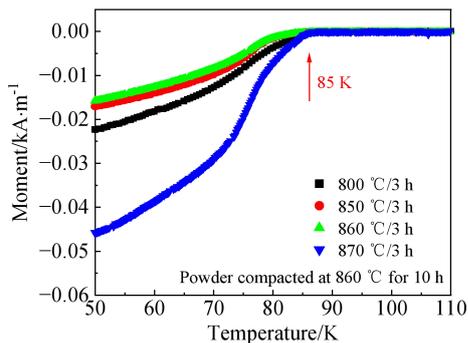


图 8 不同热处理温度粉末 $M-T$ 曲线

Fig.8 $M-T$ curves of the powders at different heat treatment temperatures

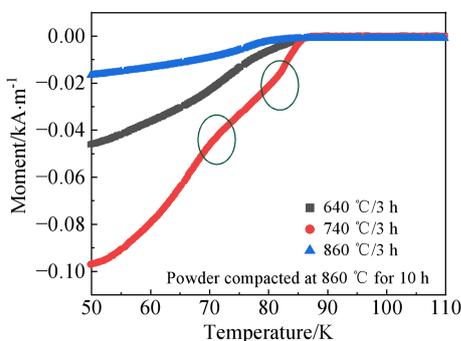


图 9 不同热处理温度粉末 $M-T$ 曲线

Fig.9 $M-T$ curves of the powders at different heat treatment temperatures

未存在不同 T_c 的超导相。640 °C 粉末的 $M-T$ 曲线更加平滑，粉末内部成相更均匀。640 °C 预烧结处理更有利于获得具有高纯 Bi-2212 相的前驱粉末。对比直接成相热处理样品，经预烧结的样品的抗磁性更优，说明该样品具有更优异的超导物理性能。

3 结 论

1) 喷雾热分解初级粉末高温烧结的相演变，可分为 4 个阶段：535~570 °C，硝酸盐残留物的分解；605~640 °C，Bi-2201 相形成；当温度大于 775 °C 时，Bi-2212 相开始形成；870 和 890 °C，Bi-2212 相初步分解到最终完全熔化解。

2) 烧结温度超过 775 °C 后，随着温度的不断提高，Bi-2212 相含量和结晶度同时提高；但当成相温度达到 870 °C 时，粉末中 Bi-2212 相会发生少量分解，导致 Bi-2212 相含量降低。为了避免 Bi-2212 相的分解，在综合考虑炉温波动等实际情况下，粉末最佳的成相热处理温度为 860 °C。

3) 先将喷雾热分解粉末进行低温预分解，再进行 Bi-2212 相的高温成相烧结，有利于进一步改善 Bi-2212 粉末的超导物理性能和粉末质量。最终确定粉末烧结方案为：先将喷雾热分解初级粉末在 640 °C 预烧结 3 h，后在 860 °C 烧结，完成粉末的成相和高结晶过程，最终获得高质量的 Bi-2212 前驱粉末。

参考文献 References

[1] Liu J H, Wang Q L, Qin L *et al. Superconductor Science Technology*[J], 2020, 33(3): 103 652

[2] Nakashima T, Yamazaki K, Kobayashi S *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2015, 25(3): 6 400 705

[3] Markirwicz W D, Larbalestier D C, Weijers H W *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2012, 22(3): 4 300 704

[4] Larbalestier D C, Jiang J, Trociewitz U P *et al. Nature Materials*[J], 2014, 13(9): 375

[5] Macmanus-Driscoll J L, Wimbush S C. *Nature Reviews Materials*[J], 2021, 6(7): 587

[6] Ciazynski D. *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82 (5-14): 488

[7] Wilson M N. *Cryogenics*[J], 2008, 48(7-8): 381

[8] Schwartz J, Effio T, Liu X *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2008, 18(2): 70

[9] Trociewitz U P, Bosque E S, Davis D *et al. MT26 International Conference on Magnet Technology*[C]. Vancouver, Canada: NSF, 2019: 20

[10] Shen T M, Bosque E, Davis D *et al. Scientific Reports*[J], 2019, 9(1): 10 170

[11] Yang D, Yu M, Ma H *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2022, 35(1): 015 007

[12] Pignon B, Veron E, Noudem J *et al. Physica C*[J], 2006, 434(1): 45

[13] Sager D, Gauckler L J, Chem M. *Physica C*[J], 2005, 420(3): 69

[14] Jiang J Y, Bradford G, Hossain S I *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2019, 29(5): 6 400 405

[15] Jiang J, Francis A, Alicea R *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2016, 27(4): 6 400 104

[16] Hu Guorong(胡国荣), Liu Zhimin(刘智敏), Fang Zhengsheng(方正升) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)* [J], 2005, 36(3): 335

[17] Jiang Lin(江 林), Li Chengshan(李成山), Xiong Xiaomei(熊晓梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(8): 1461

- [18] Du Fengzhen(杜风贞), Hua Zhiqiang(华志强), Duan Zhenzhong(段镇忠) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(6): 885
- [19] Liu Guoqing(刘国庆), Jin Lihua(金利华), Xu Xiaoyan(徐晓燕) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 92

Effects of Heat Treatment Temperature on Phase Formation and Properties of Bi-2212 Spray Pyrolysis Powder

Yang Bo^{1,2}, Hao Qingbin², Xiao Peng¹, Liu Guoqing², Jiao Gaofeng², Yao Kai², Xu Xiaoyan², Cui Lijun², Zhang Shengnan², Li Chengshan², Feng Jianqing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Bi₂Sr₂CaCu₂O_x(Bi-2212) primary powder was prepared by spray pyrolysis method. The effect of heat treatment temperature on powder phase formation and properties was studied. The mass loss and phase transformation of the primary powder were analyzed by TG-DSC, the phase composition of the powder was analyzed by XRD, the microstructure of the powder was observed by SEM, and the superconducting physical properties of the samples were determined by the magnetization method. It is found that at 535-570 °C, the nitrate residues in the primary powder of spray pyrolysis gradually decompose; the Bi-2201 phase is formed at 605-640 °C; when the temperature reaches 775 °C, the Bi-2212 phase begins to form. With the increase in heat treatment temperature, the crystallinity of the powder continues to increase, and the content of Bi-2212 phase first increases and then decreases. The best phase-forming sintering temperature is 860 °C. In addition, through the in-depth analysis of the DSC curve and the *M-T* curve, it is found that the schedule of low-temperature pre-decomposition at 640 °C followed by high-temperature phase-forming sintering at 860 °C can further improve the quality of the powder.

Key words: Bi-2212 powder; spray pyrolysis; Bi-2212 phase; phase temperature; two-step sintering method

Corresponding author: Hao Qingbin, Ph. D., Professor, Superconducting Materials Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: h.qb101@163.com