

열간정수압소결(HIP)시킨 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 조직과 특성

신미남·백수현·송진태
한양대학교 재료공학과
(1989년 2월 4일 접수)

Microstructure and Properties of Y-Ba-Cu-O Superconductor Fabricated by Hot Isostatic Pressing

Mee Nam Shin, Su Hyon Paek and Jin Tae Song
Dept. of Materials Engineering Hanyang University
(Received February 4, 1989)

요 약

일반소결과 열간정수압소결(HIP)로서 Y-Ba-Cu-O 계 고온초전도체를 제조하여 조직과 특성을 비교하였다. 소결체는 모두 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 초전도단일상으로 되었으나 많은 기공을 가졌다. HIP 처리는 이들 기공을 크게 감소시켜 조직의 치밀화와 결정립성장을 가져왔다. 그리고 소결 및 HIP 시료의 on-set 온도는 거의 같으나, 960°C에서 소결하여 880°C에서 HIP 시킨 시료의 off-set 온도는 일반 소결시료에 비하여 다소 낮아 87°K이었다. 또 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체의 특징이라 볼 수 있는 많은 쌍정을 보였다. HIP 소결은 또 소결체의 임계전류밀도를 크게 증가시켰다. 그러나 임계전류밀도값은 1차소결체의 많은 기공과 입계에 나타나는 제2 상으로 낮은 값을 가졌다.

ABSTRACT

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ oxide superconductors were fabricated by sintering and hot isostatic pressing (HIP), and their microstructures and properties were compared with each other. Though a part of the second phase was observed along grain boundaries, thier structures were consisted of single (123) phase and they had many porosities. But, porosities were remakably reduced by Hiping and the densification was brought about. The structure of (123) compound also showed a number of twins, which are typical of high T_c superconductors.

The on-set temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound sintered at 960°C in oxygen and hipped at 880°C was highest, but that showed 0 resistance at 87°K, which is a little lower than the compound sintered at 960°C. HIP treatment also increased the critical current density of as-sintered compound. However, its value was low, which may be ascribed to the many pores of starting-sintered compact and partially to the second phase along grain boundaries.

1. 서 론

21세기 과학기술의 총아로서, 최근에 전세계를 열광시키고 있는 금속산화물 초전도체는¹⁻² Y-Ba-Cu-O (YBCO)계 재료가 대표적인 것이라 말할 수 있다. 그러나 YBCO 산화물을 비롯한 이들 세라믹계 초전도체는 재료가 취약하며 임계전류밀도(J_c)가 낮고 화학적 안정성이 부족한 등의 어려운 문제점들을 안고 있다.³⁻⁵ 이들 취약점은 치밀한 소결체를 제조할 수 있을 때 상당히 개선될 것이 기대되며, 특히 금후의 고온초전도체의 실용화에 있어 가장 중요한 특성이라 말할 수 있는 임계전류밀도는 소결체의 치밀한 조직과 집합조직(texture)에 의하여 크게 개선될 것이 예상된다.^{5,6-8} 그리하여 치밀한 조직을 갖는 YBCO계 초전도체의 제조에 관하여 최근 많은 연구⁶⁻⁹가 행하여지고 있다. 한편 열간정수압소결⁹⁻¹¹(HIP: hot isostatic pressing)은 금속 및 세라믹분말의 치밀하고 균질한 소결체를 얻는데 대단히 유용한 방법이며 종래의 소결체는 물론 핵연료가공 및 내열세라믹분말 응용에 있어 그 효과가 널리 인식되어 앞으로 분말야금 제조에 크게 보급될 것이 기대되고 있는 새로운 기술이다.

본 연구는 난소결성으로 알려져 있는 YBCO계 초전도체의 치밀한 조직을 목표로 Y-Ba-Cu-O 소결체를 열간정수압소결(HIP)시켜 $YBaCu_3O_{7-x}$ 초전도체를 만들어 조직과 특성을 조사연구하였으며 그들의 관계를 조직학적으로 검토하였다.

2. 실험방법

먼저 고순도(99.99%)의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO의 원료를 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 비율로 평량하여 유발(mortar)에 넣어 혼합시켰다. 유발에 의한 분말의 균일한 분산 혼합에는 한계가 있으므로 900°C에서 16시간씩 2회 하소시켜 장시간 분쇄, 혼합시켰다. 그후 1~7.5 ton/cm²의 여러 가지 압력으로 성형시켰으며 성형체는 HIP에 앞서 산소분위기의 910°C~960°C에서 각각 24시간 소결시켰다. 소결후의 냉각속도는 50°C/hr 이었고 결정구조 천이를 고려하여 600°C에서 2시간 유지후 노냉시켰다. HIP은 이들 소결체중의 일부를 Ar분위기의 1200기압하에서 각각 770°C와 880°C에서 30분간 소결하였다. 소결 및 HIP 시료의 결정구조는 X선회절, 미세조직은 광학, 주사전자현미경(SEM) 및 편광현미경으로 관찰하고 경도는 Vickers

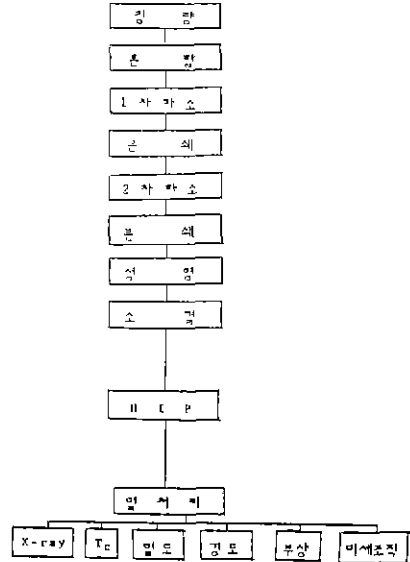


Fig.1. Experimental procedure for preparing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

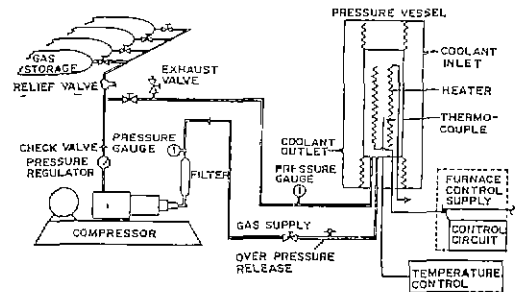


Fig.2. Simplified schematic diagram for a hot-isostatic pressure system.

경도계를 사용하여 측정하였다. 소결체의 초전도상 및 임계온도(T_c)와 J_c 는 Meissner 효과와 4단자법을 이용하여 측정하였다. 본 연구의 전체적인 실험과정을 Fig.1에 나타내었다. 열간정수압소결은 대한중석의 HIP 장치를 이용하였으며 Fig.2와 같다.

3. 실험결과 및 검토

3-1. X선회절실험

소결 및 HIP 시킨 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 X선회절실험을 하였으며 산소분위기 하에서 소결한 모든

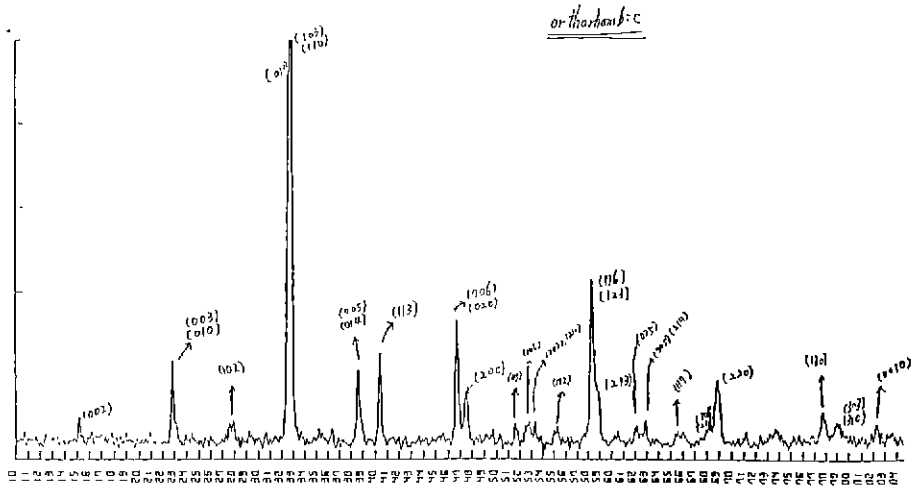


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for the specimen powder of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

시료는 Fig. 3 과 같이 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단일상의 사방정상 (Orthorhombic Structure)으로 되어 있음을 확인할 수 있었다. 이에 대하여 공기중에서 소결한 일부의 시료는 원료분말의 CuO 와 $BaCO_3$ 가 미반응의 상태로 남아 초전도상과 혼재하여 있었다. 그러나 이들을 재차 분쇄, 혼합하여 장시간 소결시키면 단일상의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 으로 되었으며 자석(Nd-Fe-B 자석) 위의 부상실험으로 Meissner 효과도 확인하였다. Fig. 4 는 940°C에서 소결시켜 880°C에서 HIP 시킨 시료(그림 b)의 회절시험 결과를, 940°C에서 소결만을 시킨 시료(그림 a)와 비교한 것으로서 거의 동일함을 알 수 있다. HIP 처리시 분위기가 Ar 인 점을 고려할 때 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도상이 산소의 부족으로 정방정상(tetragonal structure)으로 상전이를 일으키지 않을까 생각되었으나 그림에서 볼 수 있는 바와같이 그러한 상전이는 볼 수 없었다. 이는 본 실험에서 HIP 처리시간이 30분이란 짧은 시간이어서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체의 (7-x)가 정방정상의 천이구역인 6.6 이하로 감소하지 않았기 때문이라 생각한다. 이러한 사실은 HIP 처리한 시료를 600°C의 산소분위기하에서 다시 가열시키면 그림 c와 같은 회절무늬를 보이는 것으로부터 알 수 있다. 그러나 Ar 가스분위기와 HIP 소결체의 밀도증가에 기인하는 산소결함은 T_c 와 임계온도천이폭(ΔT_c)에 크게 영향을 줄 것이므로 HIP 처리시간에 따르는 초전도상의 변화어부에 대해서는 금후 자세히 규명되어야 할 과제라고 사려한다.

3-2. 소결 및 HIP 시료의 현미경 조직

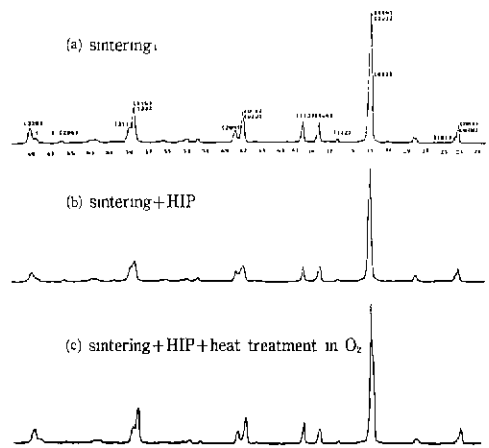
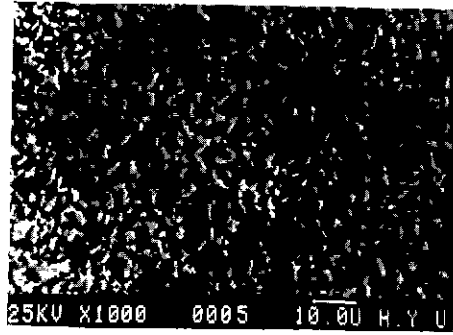
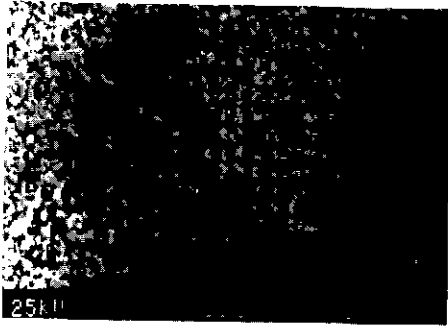


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the specimens sintered at 940°C (a) sintered+HIP at 880°C (b) and sintered+HIP+heat treatment at 600°C in O_2 (c).

먼저, Y-Ba-Cu-O 산화물초전도재료가 산소결성이 라는 점을 감안하여 성형압력을 각각 1, 3, 7.5 ton/cm^2 와 같이 변화시켜 Pellets 를 만들었다. 그리하여 이들을 910°C에서 소결시켜 현미경조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 보았다. Fig. 5는 이들의 조직을 나타내며 많은 기공을 볼 수 있으나 성형압력이 클수록 기공은 적었다. 다음은 소결온도를 910°C에서 930°C, 940°C, 950°C, 960°C와 같이 올려 소결 및 HIP 시켜 현미경조직



(a)



(b)

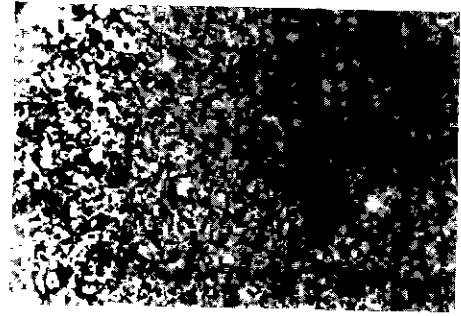


(c)

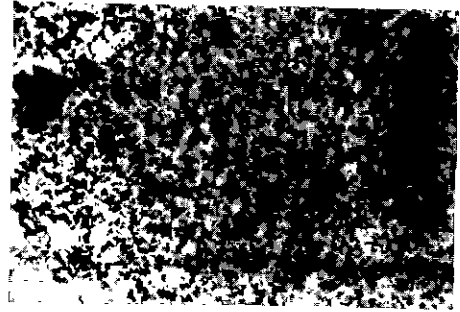
Fig.5. SEM photographs of sintered compacts in oxygen at 910°C. They were pressed with 1 ton/cm² (a) 3 ton/cm² (b) and 7.5 ton/cm² (c) respectively.

을 조사하여 보았다. Fig.6은 1 ton/cm²의 압력으로 성형시킨 Pellet를 930°C와 940°C에서 소결시킨 시료와 이를 880°C에서 다시 HIP시킨 시료의 광학현미경사진이다. Fig.7은 동일한 Pellet를 950°C와 960°C에서 소결 및 880°C에서 각각 HIP시킨 시료의 광학사진이다.

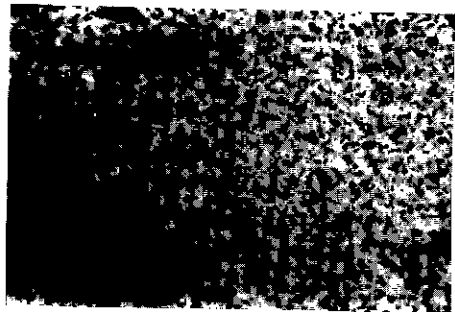
이들의 여러 결과에서, 첫째로 소결온도가 높을수록 결정입성장은 컸으며 특히 950°C를 전후로하여 그 이상의 온



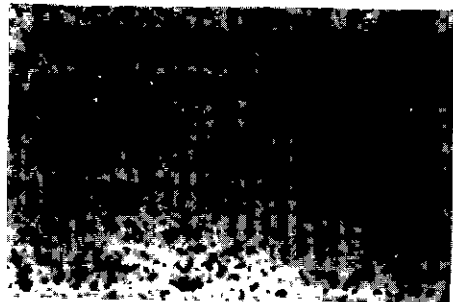
930°C sinter



930°C HIP + sinter



940°C sinter



940°C HIP + sinter

Fig.6. Optical microstructures of sintered and (sintered+HIP) specimens at indicated temperatures($\times 400$).

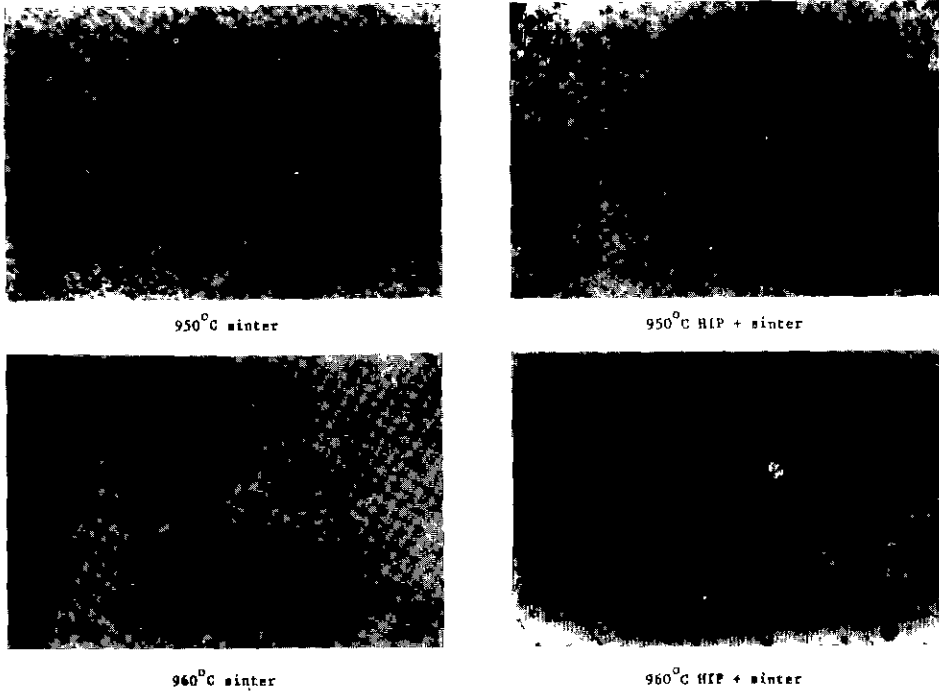


Fig.7. Optical microstructures of sintered and (sintered+HIP) specimens at indicated temperatures($\times 400$).

도에서는 결정입이 크게 성장하였다. 둘째로, HIP를 통하여 기공은 현저히 감소하여 조직의 치밀화를 가져왔으며 입성정도 다소 크게 일어났다. 실제로 960°C에서 소결 시킨 시료의 결정입크기는 5~6 μ 정도인데 대하여 HIP 시킨 시료의 결정입크기는 7~8 μ 정도이었다. 이러한 입성장은 원자의 확산에 외압에 의한 소성유동이 부가하여 그마만큼 소결의 구동력이 크게 되기 때문이라 생각한다. 또한 HIP 시료에 있어서는 Fig.8에서 볼 수 있는 바와같이 제2상에 기인할 것^{3,12)}이라는 결정의 이상성장(abnormal growth)이 현저하였다. 위와같은 조직의 치밀화는 정도의 조사로도 알 수 있을 것이므로 이를 위하여 소결 및 HIP 시료의 Vickers 경도를 5kg의 하중으로 측정하였다. 이에 의하면 940°C 소결체의 경도는 2.08 GPa, 이것을 HIP 시킨 시료의 경도는 2.25 GPa 이었고, 960°C 소결에서는 소결 및 HIP 시료의 경도가 각각 2.21 GPa, 2.44 GPa 이었다. 이러한 정도의 증가는 전술한 소결체의 치밀화에 기인한 것이며 밀도의 증가를 의미하기도 한다. 예를 들어 960°C에서 소결시킨 시료의 밀도가 이론밀도 6.3 g/cm³의 82% 정도인데 대하여 이것을 HIP 시킨 시료의 밀도는 90%에 접근하였다. 셋째로 960°C 소결체에 있

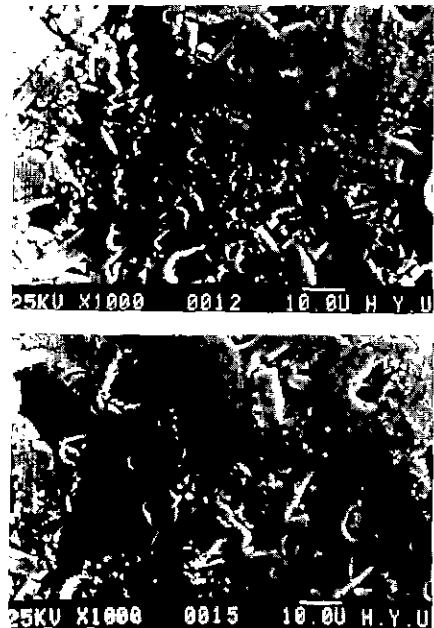


Fig.8. SEM photographs showing abnormal growth of the compacts sintered at 960°C in oxygen and HIPped at 880°C. ($\times 1000$)

어서는 Fig.7에서 볼 수 있는 바와같이 입계에 국부적으로 소량의 제 2상이 관측되었으며 HIP 시료에서 더욱 많았다. 이러한 상은 주지하는 바와같이 초전도상이 아니며 입계전류밀도를 저하시키는 요소가 되는 것으로 후술하는 바와같이 본 실험의 J_c 가 낮은 하나의 요인이 되었으리라 사려한다 또한 위와같은 현미경조직의 변화를 종합하고 특히 본 실험의 HIP 온도가 소결온도에 비하여 낮은 온도이었음을 고려할 때 Y-Ba-Cu-O 초전도체료가 비록 산소결성을 갖는다하여도 HIP 처리를 하므로써 기공을 현저히 감소, 조직의 치밀화를 가져올 수 있고 HIP 처리는 결정입성장에도 분명한 효과가 있는 것이라 생각한다. 그러나 본 실험이 HIP encapsulation 방법이 아닌 소결+HIP 방법이었기에 어느 정도의 폐기공을 제거하였는지 또 폐기공이 아닌 개기공이 HIP 처리시에 어떠한 거동을 하였는가에 관해서는 조사할 수 없었고 현재 이 연구를 진행중에 있다.

한편 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체는 정방정상에서 사방정상으로 천이하는데 기인하는 변형으로, 많은 쌍정을 가지며 이러한 쌍정¹³⁾이 고온의 입계온도를 갖는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체의 특징이기도 하다. 전술한 바와같은 현미경조직을 갖는 소결 및 HIP 시료에 있어서 쌍정은 어떻게 나타나는가를 편광현미경으로 조사하여 보았다. Fig.9는 본 실험의 HIP 시료를 편광현미경으로 관찰한 조직사진으로 사진에서 알 수 있는 바와같이 많은 쌍정을 볼 수 있다. 이에 대하여 HIP 을 시키지 않은 소결체에 있어서는 예상

과는 달리 HIP 시료에서처럼 쌍정이 선명하지를 못하였으며 이러한 조직을 통하여서도 HIP 의 효과를 확인할 수 있었다.

3-3. 임계온도, 임계전류밀도와 미세구조

940°C의 산소분위기하에서 소결한 소결체(성형압력 1 ton/cm²)를 먼저 770°C에서 HIP 처리하여 전기저항 변화를 4 단자법으로 조사하여 보았다. Fig.10(a)는 위시료의 전기특성곡선이다. 그림에서와 같이 on-set 온도는 거의 95°K, off-set 온도는 84°K 이었다. 다음은 소결온도와 HIP 온도를 높여 960°C에서 소결시켜 880°C에서 HIP 시킨 시료의 전기저항곡선을 측정하였다. Fig.10(b)는 이를 나타내며 on-set 온도 95°K, off-set 온도는 상승하여 87°K 가 되었다. 이제는 960°C에서 소결만을 시킨 시료의



Fig.9. Microstructures of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor sintered in oxygen and HIPped at 880°C observed with polarized beams.

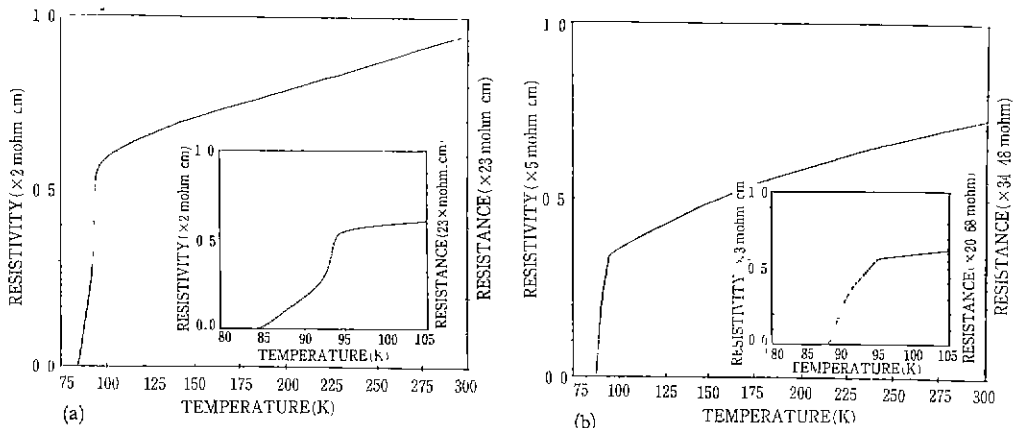


Fig.10. (a) Temperature dependence of resistivity for the compact sintered at 940°C and HIPped at 770°C after sintered.
(b) Temperature dependence of resistivity for the compact sintered at 960°C and HIPped at 880°C after sintered.

전기저항변화를 조사하여 Fig.11 과 같이 앞서의 결과와 비교하여 보았다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 960°C 소결체의 on-set 온도는 역시 95°K 이었으며 off-set 온도는 보다 더 높아져 90°K 이었다. 위와같이 소결체에 비하여 HIP 시료에서 off-set 온도가 낮으며 임계온도전이폭 (ΔT_c)이 비교적 커진 것은 진술한 바와같이 Ar 분위기의 HIP 처리시에, 초전도체의 산소량에 어떠한 영향이 있기 때문이라 믿으며 (123) 초전도상의 제조에 있어서 산소 분위기에 특별히 주의할 필요가 있음을 보여준다. 한편 모든 시료에 있어서 off-set 온도가 다소 낮은 것은 원료분말의 균질혼합이 완전히 이루어지지 않은 것에 기인하는 것이라 믿는다.

다음 임계전류밀도 (J_c)는, 960°C에서 소결한 시료와 이것을 다시 880°C에서 HIP 시킨 시료에 있어서 각각 8 A/cm² 및 27 A/cm²이었다. 소결시료에 비하여 HIP 시료의 J_c 가 컸다. 이것은, 물론 HIP 처리에 의한 기공의 감소와 앞서의 조직에서 지적한 결정입의 성장 및 결정구조의 ab 면에 따라 용이하게 일어났을 결정입의 이상성장³⁾ 등에 기인하는 것이라 본다. 그러나 본 실험의 시료에서 얻은 J_c 는 다른 보고에 비하여 크게 낮은 값을 보이고 있다. 그 원인으로서는 여러가지 요인을 생각할 수 있을 것이다. 첫째로 Fig. 6, 7 과 같이 HIP 처리로 조직에서의 기공이 크게 감소하여 치밀화를 가져왔고 경도의 증가도 현저하였으나 Fig. 5 와 같이 출발의 소결시료에 기공이 많았다는 점을 들 수 있을 것이다. YBCO 초전도체의 난소결성을 고려하여 본 실험에서는 HIP 전의 소결체의 밀도를 되도록 높이고져 소결온도를 910°C에서부터 점차로 높여 940°C, 950°C, 960°C까지 높게 하였다. 그래도 역시 기공이 비교적 많았다. 다음으로는 소결온도를 960°C까지 올리고 보니 Fig. 7 에서와 같이 입계의 일부에 제 2 상이 나타났다. 이러한 제 2 상은 Cooper 전자의 transport current 에 장애물이 되어 전류밀도를 감소시키게 된다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 입계에 나타난 이들의 상은 여러 보고에서 지적되는 바와같이 BaCuO₂와 CuO의 공정조성물³⁾이 아닌가 생각된다. 그러나 본 실험의 시료가 960°C의 높은 온도에서 소결되었고, 주지하는 바와같이 이러한 온도에서는 포정반응으로 Y₂BaCuO₅상이 충분히 분해하여 나올 수 있다. 또한 Fig 7 과 같이 제 2 상이 시료의 입계에 존재하고 있는 것이 관측되었으며, 일반적으로 Y₂BaCuO₅상은 (123) 결정입내에 존재한다는 보고에 대하여 최근 Wadayama⁸⁾는 BaCuO₂ 상이 입계에 존재하면 (211)상과

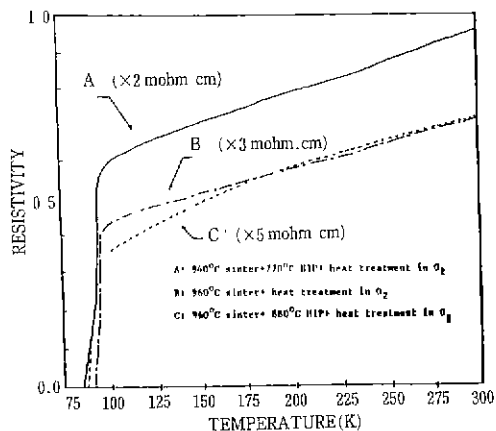


Fig. 11. Resistivity-temperature curves of various samples.

CuO 상이 입계에 존재할 때 보다 비저항과 T_c 가 급격히 감소한다고 보고하고 있다. 이제 본 실험의 Fig. 10, 11에서 볼 때 960°C-HIP 시료에서의 비저항변화는 급격히 감소하지 않고 있을 뿐만 아니라 ΔT_c 도 크다는 것을 알 수 있다. 위와같은 Wadayama의 보고와 본 실험의 결과를 고려할 때 입계의 제 2 상은 BaCuO₂와 CuO 및 Y₂BaCuO₅상의 혼합물이 아닌가 추측된다. 이러한 추정에 대하여 저자들은 EPMA로 계속 연구중에 있다. 결국 J_c 가 낮은 것은 기공과 입계에 존재하는 상전도(normal conductor)상에 연유되는 것, 환언하여 weak link¹⁹⁻²⁰⁾이론으로 설명할 수 있을 것이나 위와같은 입계에 존재하는 Y₂BaCuO₅상을 예상할 때 본 실험의 출발소결시료의 미세조직에서 볼 수 있는 많은 기공이, 낮은 J_c 를 갖게한 지배적인 요인이라 생각된다. 따라서 1차소결체의 밀도를 여하히 올리느냐 하는 것이 J_c 를 높이는 데 중요한 요소가 될 것이며 HIP의 효과를 보다 현저하게 할 것이다.

4. 결 론

HIP 소결시킨 Y-Ba-Cu-O 계 고온초전도체의 조직과 특성에 관한 실험에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) Y-Ba-Cu-O 계 초전도체는 HIP 소결로서 조직의 치밀화를 가져왔고 결정입성장도 일어났다.
- 2) HIP 소결체의 임계온도(off-set 온도) 및 전이온도폭(ΔT_c)은 소결시료의 것에 비하여 다소 낮고 컸다. 이것은 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 산소함유량이 HIP 소결

시에 영향을 받았기 때문이다.

3) HIP 소결은 일반소결체의 임계전류밀도를 증가시켰으며 이는 기공의 감소, 결정입성장, 특히 결정구조의 ab면에 따라 일어나는 결정입의 이상성장등에 기인하는 것이라 생각되었다.

[Acknowledgements]

This work is a part of the research project supported by Chichibu Cement Co., LTD., Japan. The authors would like to express their thanks to Dr. Y.Suwa, Managing Director and Dr.R.Akihama, Manager, Chichibu Cement Co., LTD., Japan.

The authors also thank Mr.Byung-Sun Hong, Hong-Soon Park and Yong-Mok Lim for their useful helps.

REFERENCE

1. T.G.Bednorz and K.A.Muller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", *Z.Phys. B*, **64**, 189-193 (1986).
2. J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, E.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908-910 (1987).
3. R.W.McCallum, J.D.Verhoeven, M.A.Moack, E.D.Gibson, F.C.Labbs, and D.K.Finnemore, "Porblems in the production of $YBa_2Cu_3O_x$ superconducting wire", *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 388-400 (1987).
4. John E.Blendell, Carol A.Handwerker, Mark D.Vaudin, and Edwin R.Filler, "Composition control of the microstructure of $Ba_2YCu_3O_{6+x}$ ", *J. Crys. Growth*, **89**, 93-100 (1988).
5. T.S.Chin, T.W.Huang, W.T.Lin, N.C.Wu, Y.H.Chou, T.C.Wu, P.T.Wu and H.H.Yen, "The formation of Y-Ba-Cu-O phase during solid state reaction", *MRS. Symp. Proc.*, **99**, 261-264 (1988).
6. S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, M.E.Davis, R.B.van Dover, G.W.Kammlott, R.A.Fastnact and H.D.Keith, "High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2047-2076 (1988).
7. J.A.Campá, J.M.Gómez de Salazar and E.Gutiérrez Puebla, M.A.Mong, I.Rasines and C.Ruiz Valero, "Crystal growth of $Ba_2Cu_3RO_{7-x}$ (R = Y, Nd, Gd, Yb)", *J. Crys. Growth*, **91**, 334-339 (1988).
8. Shuichi Shibata, Takeshi Kitagama, Hisaaki Okazaki, Takao Kimura, and Toshiaki Murakami, "Superconducting oxides by the Sol-Gel method using alkoxides", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 53-L 54 (1988).
9. Hans T.Larker, "Recent advances in hot isostatic pressing processes for high performance ceramics", *Mat. Sci. and Eng.*, **71**, 329-332 (1985).
10. J.K.Tien, B.C.Hendrix, J.C.Borofka and T.Abe, "Hot isostatic pressing(HIP) for the densification of oxide superconductors", High-temperature superconductors II edited by MRS., 73-76 (1988).
11. A.S.Helle, K.E.Eastering and M.F.Asby, "Hot-isostatic pressing diagrams: new development", *Acta Metall.*, **33**, 2163-2174 (1985).
12. N.M.Hwang, Y.K.Park, H.K.Lee, K.W.Lee and J.C.Park, "Effort of a liquid phase in the Y-Ba-Cu-O superconductor", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C 210-C 211 (1988).
13. J.D.Verhoeven, F.C.Labbs, L.S.Chumbley, E.D.Gibson, R.W.McCallum, "Observations concerning the twin microstructures in $YBa_2Cu_3O_x$ ", *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**, 897-899 (1988).
14. D.Lewis, M.Osofsky, E.Skelton, S.Wolf, B.Bender, L.Toth and J.R.Spann, "Processing and properties of the high T_c superconducting oxide ceramic $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 506-511 (1987).
15. D.M.Kroeger, J.Brynstad, R.K.Williams, P.

- A. Padgett and J.O. Scarbrough, "Effects of grain boundary composition on properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", High-temperature superconductors II edited by MRS., 157-161 (1988).
16. R.S. Roth, K.L. Davis, and J.R. Dennis, "Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba-Y-Cu-O", *Adv. Cer. Mat.*, **2** 303-312 (1987).
17. G. Wang, S.J. Hwu, S.N. Song, J.B. Ketterson, L.D. Marks, K.R. Poppelmeier, and T.O. Mason, "950°C subsolidus phase diagram for Y_2O_3 -BaO-CuO", *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 313-326 (1987).
18. Yoshihide Wadayama, Kotaro Kudo, Akihiko Nagata, Keisuke Ikeda, Shuji Handa and Osamu Izumi, "Phase compatibility and superconductivity of Y-Ba-Cu-O compounds", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1221-L1224 (1988).
19. J.W. Ekin, "Transport critical current in bulk sintered $YBa_2Cu_3O_x$ and possibilities for its enhancement", *Adv. Cer. Mat.*, **2** 586-592 (1987).
20. J.W. Ekin, A.L. Braginski, D.W. Caponell, M. Hong, J. Kwo, and S.H. Liou, "Evidence for weak link and anisotropy limitations on the transport critical current in bulk polycrystalline $YBa_2Cu_3O_x$ ", *J. Appl. Phys.*, **62** (12), 4821-4828 (1987).