

## 에멀전 건조법에 의한 Bi-2223 초전도 분말과 테이프 제조

장중철 · 이응상 · 이희균\* · 홍계원\*

한양대학교 무기재료공학과

\*한국 원자력 연구소 초전도 연구실

(1996년 7월 11일 접수)

## The Preparation of Bi-2223 Superconducting Powder and Tape by Emulsion Drying Method

Jung-Chel Chang, Eung-Sang Lee, Hee-Gyun Lee\* and Kye-Won Hong\*

Dept of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ

\*KAPRI Superconductor Lab.

(Received July 11, 1996)

### 요 약

액상 분말 합성법 중의 하나인 에멀전 건조 방법에 의한 분말 합성은 조성 조절이 용이하고 균질한 미립자 분말을 제조할 수 있는 장점을 지니고 있다. 에멀전 건조법을 사용하여 합성 분체의 초기 형상과 입도를 제어하고 근본적으로 더욱 개선된 homogeneity를 얻었다. 에멀전의 분리를 억제시킬 수 있는 계면활성제, 오일상 및 수용액의 혼합비를 조절함으로써 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 분말을 제조할 수 있었다. 이 방법에 의하여 합성된 산화물 초전도체 분말의 특성 및 pellet으로 성형한 시편을 열처리하여 미세구조와 전기적 특성을 조사하였다. 또한, OPIT (Oxide powder-in-tube)법에 의해 테이프를 제작하여 미세구조와 전기적 특성을 관찰하였다. 합성된 분말의 입자 크기는 1  $\mu\text{m}$  이하의 구형이었으나 대부분이 2~5  $\mu\text{m}$  크기로 응집되어 있었다. Ar 분위기의 1/13atm 산소분압( $\text{P}_{\text{O}_2}$ )에서 840°C로 72시간 동안 열처리한 덩어리형 시편의 임계저항온도는 108K이었으며, 1차와 2차 열처리한 테이프의 임계전류는 각각 0.4A와 1.5A이었다.

### ABSTRACT

The powder preparation by using emulsion drying method, one of the chemical powder fabrication methods has the advantages; easy to control the chemical stoichiometry and to fabricate homogeneously fine particles. In the present study, the initial morphology and size distribution of the powder fabricated by using emulsion drying method were controlled and were improved the homogeneity. By carefully controlling the mixing ratio of oil phase and aqueous solution and surfactant of preventing emulsion separation, the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powders were prepared. The properties of the superconducting powder fabricated by this method and the microstructures and superconducting properties of the pelletized samples were investigated. The microstructures and electric properties of the tapes prepared by oxide powder-in-tube method were investigated. The fabricated powder was spherical with less than 1  $\mu\text{m}$  but most of them was agglomerated with 2~5  $\mu\text{m}$  in size. The critical temperature of the pelletized sample annealed at 840°C for 72 hours in oxygen partial pressure of 1/13atm in Ar atmosphere was 108K. And the critical current of the first and second annealed tapes in air prepared by oxide powder-in-tube process were 0.4A and 1.5A, respectively.

**Key words :** Emulsion drying method, Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powder, Critical temperature, Critical current

### 1. 서 론

1911년에 네덜란드의 H. Kammerlingh Onnes가 극저온에서 수은의 초전도 현상을 발견한 이래, 초전도의

특성을 나타내는 최고 온도, 즉 임계 온도  $T_c$ 를 높여주는 지속적인 연구가 진행되었지만 1980년대 초까지도  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ 의 23K가 고작이었다. 1986년말에 스위스의 Bendnorz와 Müller가 발견한  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 에 의해 그

벽이 무너지게 됨으로서 전 세계에 걸쳐 산화물 요업체를 이용한 고온 초전도체를 개발, 응용 및 해석에 집중적인 연구가 시작되었다. 고온 산화물 초전도체에 대한 연구는 첫째, 이미 알려진 물질의 물성 연구를 통한 초전도체의 특성 향상과 이 초전도 물질의 초전도 현상에 대한 메커니즘의 연구이며, 둘째, 위에서의 연구 결과를 이용하여 실용화할 수 있는 응용에 대한 연구이다. 그리고 마지막으로서는 기존의 물질보다 임계 온도와 전류 밀도 등이 높은 새로운 물질 개발에 대한 것이라고 분류할 수 있다. 이 중에서 실용화에 대한 연구는 다방면에 걸쳐 상당한 성과를 이루었지만, 산화물 초전도체가 갖는 특성으로 낮은 전류 밀도에 의한 상당한 제약과 받고 있어서 초전도체의 미세 구조 제어나 제조 공정의 개선 등에 관한 연구가 아직도 진행되어지고 있다.<sup>1)</sup>

산화물의 단점을 극복하고 실용화에 도달할 수 있는 방법이 금속 피복제를 사용하여 테이프의 형태로 제작함으로써 가능하게 되었다. 가장 적합한 테이프 제조 방법으로는 Oxide Powder-In-Tube(OPIT)공정이 일반적으로 널리 알려져 왔다. OPIT공정의 장점으로는 금속 피복제를 통한 균일한 크기의 테이프화가 가능하며, 화학 분위기나 열 충격, 기계적 마찰에 대한 저항력이 강한 점들을 들 수 있다. 높은 임계전류 밀도의 테이프를 얻기 위해서는 분말 단계에서의 열처리로부터 테이프의 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들이 복잡적으로 조정되어야 한다.<sup>2,3,15)</sup> 특히, 초기 단계에서 초전도 분말의 순도 및 균일성,<sup>6)</sup> 분말의 충전 밀도,<sup>7)</sup> 분말의 유동성 및 입자 분포<sup>8)</sup>는 최종 임계전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소인 것으로 알려져 있다.

일반적인 산화물 초전도체의 합성은 산화물과 carbonate 등을 혼합하여 고상에서의 열화학적 반응에 의해 합성하는 방법이 이용되고 있다. 그러나, 고상 반응에 의해 합성된 초전도체는 많은 조정 성분으로 인하여 반응 시간이 장시간 소요되며, 더불어 중간 분쇄 과정을 병행하여 수행하여야 된다. 따라서 입도가 작고 균일한 원료를 제조하여 초전도 물성을 증진시키기 위해 공침법,<sup>9)</sup> 에멀전 건조법,<sup>10,11)</sup> 냉동 건조법,<sup>12,13)</sup> 분무 건조법<sup>14)</sup> 및 졸-겔에 의한 가수분해법<sup>15,16)</sup> 등의 습식제조방법이 많이 연구되어지고 있으며, 이들 방법으로 얻어진 분말의 장단점은 문헌<sup>17)</sup>에서 알 수 있다. 이 중에서도 에멀전 건조법은 장치와 조작이 간단하여 실험실적인 분말 제조에 매우 실용적이며 입도가 작고 균일하여 구형의 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다.<sup>18,19)</sup>

본 실험은 Bi-2223계 초전도체의 에멀전 건조법에 의한 분말 제조와 최적의 조건에서 얻어진 분말을 사용한 초전도 테이프 제조에 관한 것이다. 에멀전 건조법으로 분말을 만들어 보다 짧은 소결 시간에 완전한 고

온상으로 형성된 시료를 만들고자 하였으며, 또한 이 분말을 테이프에 사용함으로써 이용 가능성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계의 분말 제조

에멀전 건조법으로 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계의 분말을 제조하기 위해 Endo<sup>30)</sup> 등의  $\text{Bi}_{1.81}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.96}\text{O}_7$  조성비를 사용하였다. 이에 따르는 수용액을 준비하기 위해  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 질산에 녹이고  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹인 후 서로 혼합하여 0.1 mol/l로 조정하였다. 에멀전을 제조하기 위해 먼저 surfactant를 oil에 녹이고, 이 혼합물 속에 수용액을 서서히 떨어뜨리면서 mechanical stirrer를 사용하여 5000 rpm로 교반시켰으며, 이때 에멀전을 보다 안정화시키기 위해 수용액의 적하가 완료된 후에도 4시간 동안 추가적으로 교반시켰으며, 다시 ultrasonic disrupter속에서 10분 동안 처리하였다. oil phase로는 kerosene (Junsei chem, co., first grade)을, surfactant로는 Tween 85(ICI Americas Inc.)를 사용하였다. kerosene 중탕 속에서 에멀전을 기화시켜 분말을 얻기 위해, kerosene을 용기 속에 1.5 정도 채우고 heating mantle를 사용하여 180~190°C로 중탕의 온도를 유지시키면서 준비된 에멀전을 4~5 ml/min의 속도로 중탕 속에 떨어뜨렸다. 건조 중의 분말 응집을 최소화시키고 중탕 내의 온도 구배를 일정하게 유지시키기 위해 mechanical stirrer를 사용하여 중탕이 완전히 냉각될 때까지 300 rpm의 속도로 교반시켰다. 에멀전의 적하가 완료되고 중탕의 온도가 상온까지 냉각된 후에 원심분리기(3000 rpm, 10분)를 사용하여 분말을 회수하고, 분말속에 함유되어 있는 유기물을 제거하기 위해 toluene속에 분말을 분산시킨 후 다시 원심분리기로 분말을 회수하였다. 얻어진 분말에서 잔류 toluene을 제거하기 위해 90°C에서 24시간 건조시켜, 이를 본 실험의 출발 분말로 사용하였다. 잔류 유기물들의 과격한 발열 반응 없이 burn-out시키기 위해 Ar 분위기 하에서 300°C까지 서서히 가열시켜 검은 색의 분말을 얻었다.

### 2.2. 초전도 테이프의 제조

유기물을 제거한 검은 색의 분말을 810°C에서 12시간 동안 하소 한 후 테이프의 원료 분말로 사용하였다. 이 원료 분말은 고온상(2223) 형성의 중간상들인 저온상의 2212상과  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 로 구성되어 있다(Fig. 1). 분말의 충전 방법으로는 분말을 Silicone으로 제작된 길이 160 mm, 외경 23.00 mm(내경 6.42 mm)의 튜브형 몰드에

투입한 후 냉간 정수압(CIP) 방식으로 성형하였다. 냉간 정수압 방식을 통해 성형된 분말의 billet 크기는 길이 대략 140 mm, 직경 4.2 mm 정도로 본 실험 목적 상 임의로 조정하였다. 성형한 billet을 길이 150 mm, 외경 6.35 mm(내경 4.35 mm)의 은 튜브에 재장입한후 냉간 정수압 방식으로 재성형하였다. 은 튜브는 초전도 코어의 불균일한 interface(sausaging effect)를 방지하기 위해 10%이내의 감소 범위에서 1 mm까지 인발하였다. 압연은 인발시와 동일하게 감소율을 대략 테이프 두께의 10%범위 내에서 최종 180 m 두께까지 하였다.

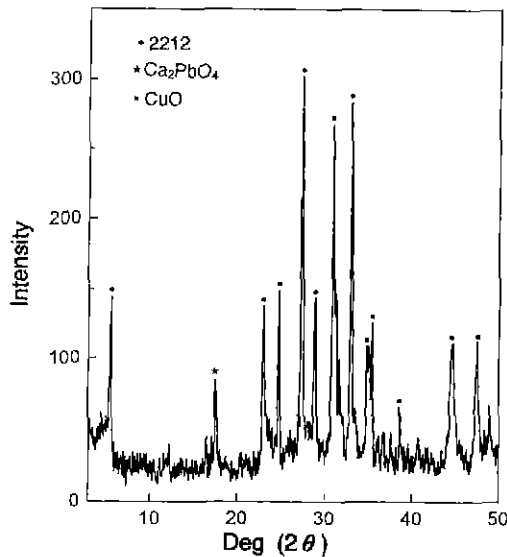


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powder used for OPIT process.

2.3. 분말의 특성 관찰 및 열처리

합성 분말의 형상은 SEM을 통해 관찰하였다. 분말의 열간 변화를 살펴보기 위해 DTA-TG를 측정하였다. 이를 바탕으로 각각의 온도에서 열처리한 시편에 생성된 상을 관찰하였다. 그리고, 예비 열처리된 분말을 성형후 소결 온도에서 열처리하여 시편의 초전도 특성 및 생성된 상을 확인하였다. X-ray diffraction pattern의 측정을 위해 각 시료를 막자사발에서 곱게 분쇄하였으며, 테이프의 경우는 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)와 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 1:1로 혼합한 용액에서 은 표면을 벗겨낸후에 Rigaku사의 Cu(K<sub>α</sub>) target diffractometer를 사용하여 3~50°의 2θ 범위에서 측정하였다. 분말에 대한 SEM 시편은 알코올에 미량의 암모니아수를 첨가한 후 분말을 초음파 세척기하에서 충분히 분산시킨 후 사용하였다. 시료의 열처리 조건은 덩어리형 시료의 경우는 Ar 하에서 산소 분압을 1/13atm으로 유지한 후 시간을 100시간까지 하였고, OPIT공정으로 만들어진 테이프는 공기 중에서 840°C로 유지시키면서 열처리하였다. 초전도 임계온도(T<sub>c</sub>)이하에서의 전기 전도도를 측정하기 위해 표준 4단자법을 사용하였다. 시편의 온도를 액체 질소의 온도까지 서서히 내리면서 온도 변화에 대한 전기 저항을 측정하였으며, 테이프의 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)는 표준 4단자법에 의하여 1 μV/cm (77K)의 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. W/O에멀전의 형성 및 안정성

여러 nonionic surfactant를 사용하여 높은 비등점의

Table 1. Organic Phases with Higher b.p.(boiling temperature)

Emulsifier	Mineral Oil	Organic Phases	
		Paraffin Oil(b.p. 280°C)	Kerosene(b.p. 180°C)
SPAN 85 HLB=1.8	W/O separates in one hour φ=5~45 m	W/O viscous and stable φ=5~40 m	W/O separates in 15 minutes φ=5~15 m
SPAN 80 LHB=4.3	W/O stable one day φ=2~30 m	W/O stable φ=1~10 m	W/O separates in φ=1~50 m
ARALACEL HLB=3.7	W/O stable in one hour φ=1~15 m	W/O stable φ=1~15 m	W/O separates quickly *
TWEEN 85 HLB=11	O/W very viscous	O/W very viscous *	W/O stable for 8 hours φ=1~5 m
TWEEN 80 HLB=15	W/O very viscous φ=5~40 m	O/W viscous *	O/W viscous *

oil phase에서 얻어진 에멀전의 안정성과 droplet의 크기에 대해서는 Akinc등<sup>19)</sup>의 결과(Table 1)를 참조하여 사용하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 kerosene을 oil phase로 사용할 경우 Tween 85에서 안정한 상태가 가장 오랫동안 유지되며 분산된 액적의 크기도 가장 작은 W/O(Water dispersed in Oil) 에멀전을 얻을 수 있다고 보고하였다. 위의 결과를 바탕으로 혼합비를 각각의

성분에 대하여 조절해 본 결과 본 실험에서 사용한 kerosene:aqueous solution:surfactant의 부피비가 70:20:10에서 본 실험이 완료될 때까지 안정한 에멀전을 얻을 수 있었다.

3.2. 합성 분말의 특성

합성된 분말의 형상은 Fig. 2에서 보여지듯이 1 μm 크기의 입자들이 2~5 μm의 크기로 응집되어 있었다. 응집을 개선시키기 위해 toluene으로 세척하여도 응집도는 크게 개선되지 않았다. Fig. 3은 에멀전 건조법으로 제조된 분말의 TG-DTA분석 결과이다. TG 곡선상의 270°C부근에서 나타나는 급격한 중량 감소는 제조

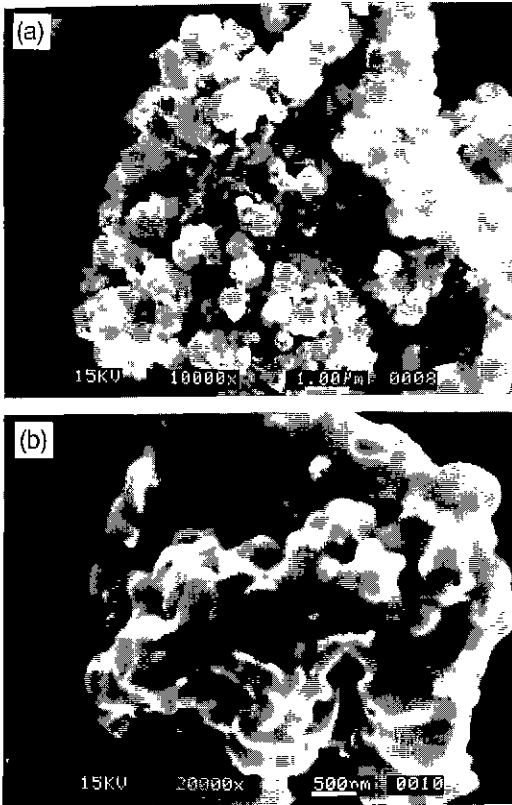


Fig. 2. SEM photographs of precursor powder

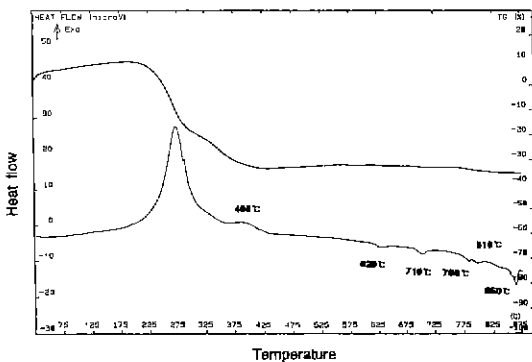


Fig. 3. DTA-TG curves of emulsion powder

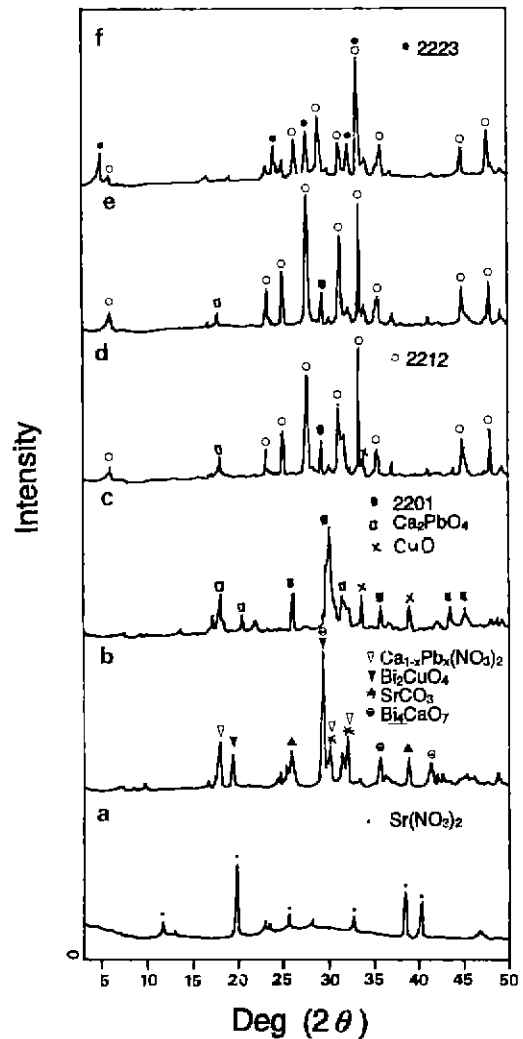


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the powders calcined at (a) room temperature (b) 400°C (c) 620°C (d) 780°C (e) 810°C (f) 850°C

공정 중에 분말에 흡착된 유기물의 burn-out에 의한 것이며, 이 이후의 곡선 변화는 이 온도에서 발생한 피크의 크기 때문에 상대적으로 작게 형성되었다. 그리고, 780°C부터 시작되는 미세한 감소는 SrCO<sub>3</sub>의 분해에 기인한다. TG곡선의 양상은 분말의 제조 방법에 따라 다소 다르게 나타나므로 상대적인 비교는 어렵다.<sup>21)</sup> DTA 곡선 상에서 400°C의 발열 피크는 질산염들의 열분해에 의한 것이며, 620°C에서의 흡열 피크는 2201의 형성, 700°C부근에서 시작되는 흡열 피크는 조성 성분에서 2212와 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>의 형성에 기인되며, 850°C에서의 커다란 흡열 피크는 용융점을 나타낸다.<sup>8)</sup> 고 생각된다. 이를 확인하기 위해 각각의 온도에서 분

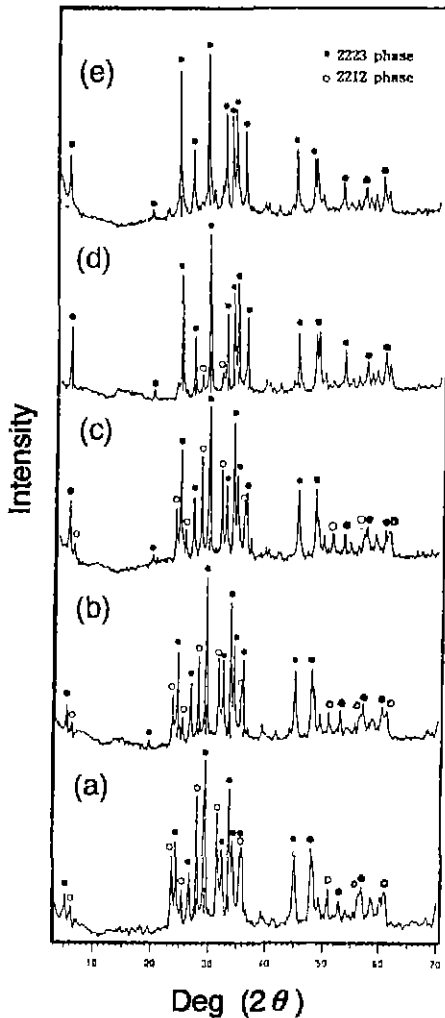


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for sintered specimens calcined for (a) 12 hrs (b) 24 hrs (c) 48 hrs (d) 72 hrs (e) 100 hrs

말을 6시간 동안 열처리한 후 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 (a)에서 보여지는 것과 같이 실온에서 건조된 분말은 대부분이 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>상들로 이루어져 있으며 다른 구성 성분들에 대한 상들을 식별할 수 없는 것으로 보아 이들 양이온들은 amorphous상들로 존재하고 있다고 생각된다. 400°C에서는 대부분의 질산염들이 분해되어 산화물과 탄산염으로 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 이때 CaCO<sub>3</sub>를 형성시키는 원인은 분말 제조 과정에서 사용한 계면활성제인 Tween 85와 kerosene에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>11)</sup> 780°C와 810°C에서는 각각 고용체로부터 2201이 형성되고, 이 2201과 CaCO<sub>3</sub> 및 고용체에서 2212상이 형성됨을 보여준다. 850°C에서는 2223상이 형성되어 약간의 2212상과 공존하고 있다. 이는 W. Wong-Ng 등의 상형성 메커니즘과 유사함을 보여주고 있다. Fig. 5는 하소한 분말을 pellet으로 성형후 840°C에서 산소 분압을 Ar분위기 하에서 1/13atm으로 유지하면서 유지 시간을 증가시키며 열처리한 시료의 XRD pattern이다. 전체적으로 열처리 시간에 관계없이 2223 고온 상이 주된 상이었으며 열처리 시간이 증가할수록 점차 2212상이 소멸되어 48시간 이상의 시편에서는 거의 단일상의 시편을 얻을 수 있었다. 72시간 열처리한 시편의 경우  $I_{h(0010)}/(I_{h(0010)}+I_{h(008)})$  ( $I_h$ :2223상,  $I_h$ :2212상)식에 의해 고온상의 분율을 계산해 보면 98% 이상이 된다. 이는 각 시편의 온도 변화에 따른 저항값에 의한 임계 온도 ( $T_c$ ) 측정 결과인 Fig. 6에서도 잘 일치하고 있다. 12시간, 24시간 및 48시간의 소결 시편에서는 임계온도 곡선에서 소결시간이 증가할수록 꼬리 부분이 점차 줄어들면서 임계온도가 점차 높아지는 경향을 뚜렷이 볼 수 있었고 72시간과 100시간의 시편에서는

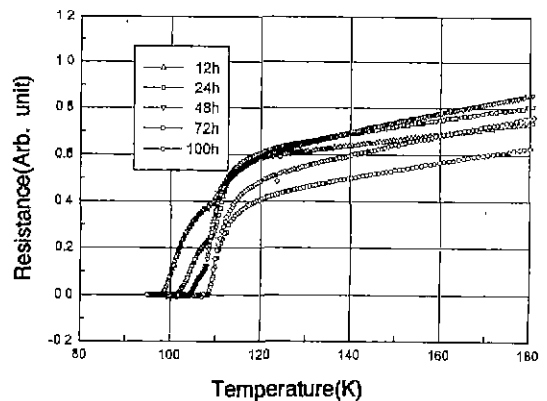


Fig. 6. Resistance-temperature curves of sintered samples with different reaction times.

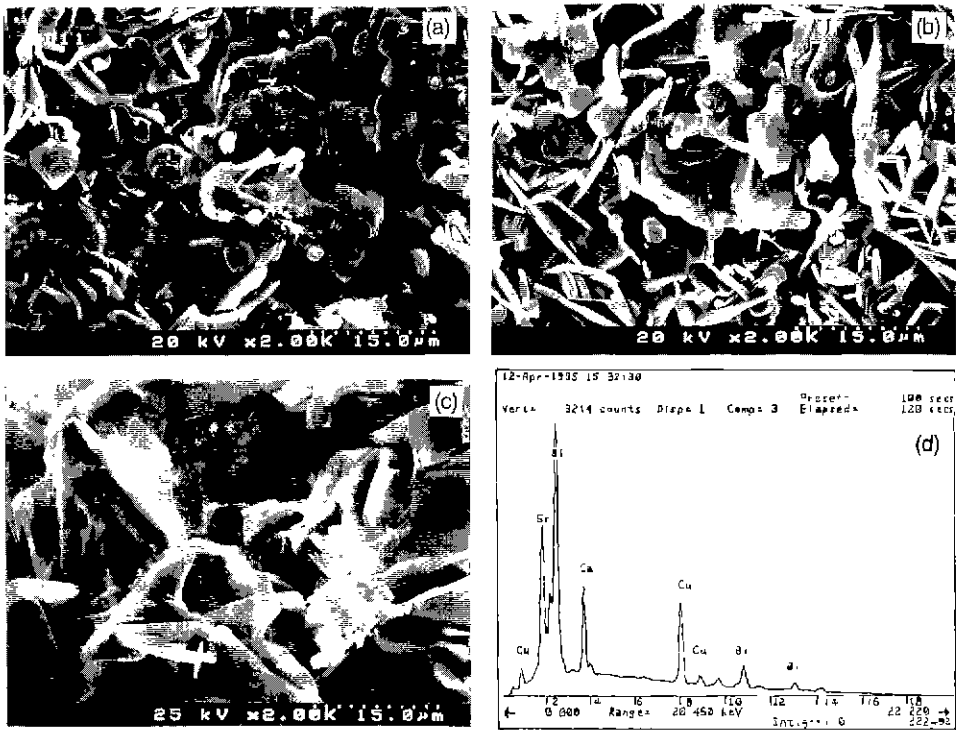


Fig. 7. SEM photographs of specimens sintered at 840°C for (a) 24 hrs (b) 48 hrs (c) 72 hrs (d) EDX plot of sample (c).

꼬리 부분이 형성되지 않고 108K에서 zero저항이 되었다. 일반적인 고상법으로 제조한 초전도체의 경우 200시간 이상을 열처리하여야만 순수한 단일상을 얻을 수 있는 것에 비하면 이와 같이 72시간은 상당한 열처리 시간의 단축이라 할 수 있다. Fig. 7은 열처리한 시료의 SEM과 EDX를 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 열처리 시간이 증가됨에 따라 입자들이 보다 성장되어짐을 알 수 있었다.

3.3. 테이프의 특성

Fig. 8은 열처리한 테이프들의 XRD pattern으로서 일차 열처리(50시간)만으로도 texturing이 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 9는 테이프의 표면과 단면적에 대한 SEM 사진으로 texturing의 형성을 잘 보여주고 있다. 50시간 열처리 시료에서 보여지는 많은 기공과 불규칙하게 배열된 큰 입자들은 pressing후 재열처리함으로써 입자들의 연결성과 texturing이 상당히 개선되었음을 알 수 있었다. 일차 열처리 시편에서 나타나는 많은 기공과 불규칙하게 배열된 큰 입자들은 OPIT 공정에서의 미흡한 공정 조건과 소결중에 고온상이 형성되면서 부피 팽창을 수반하기 때문이라 생각된다.<sup>21)</sup> I-V 특성 측정 결과(Fig. 10)에서도 알 수

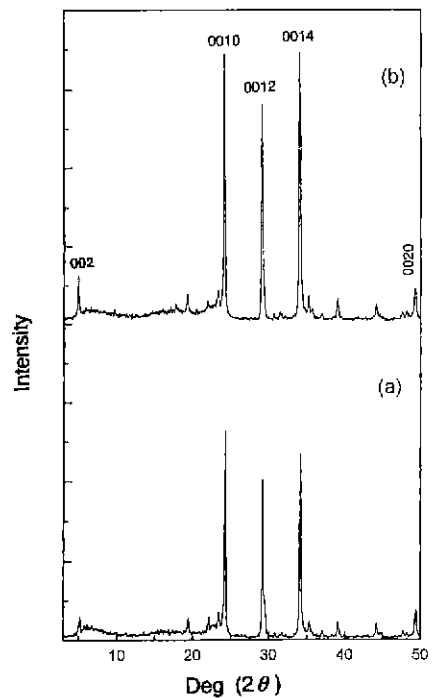


Fig. 8. X-ray patterns of the tapes annealed at 840°C for (a) 50 hrs (b) 100 hrs.

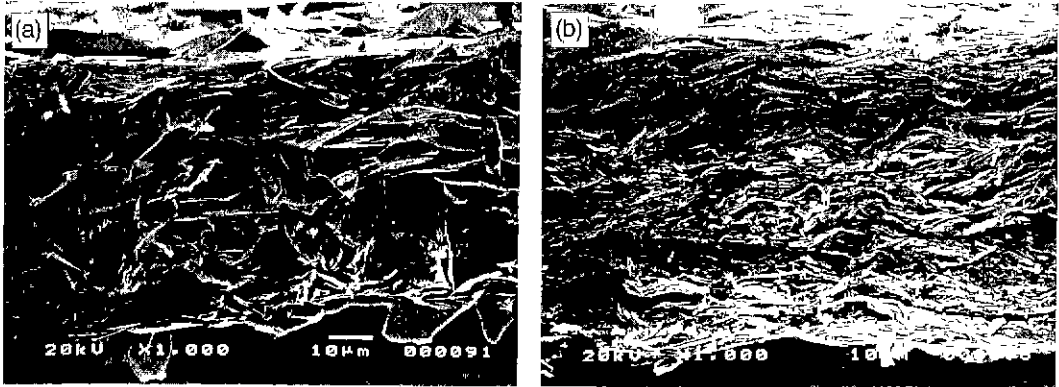


Fig. 9. SEM photographs of the tapes annealed at 840°C for (a) 50 hrs (b) 100 hrs

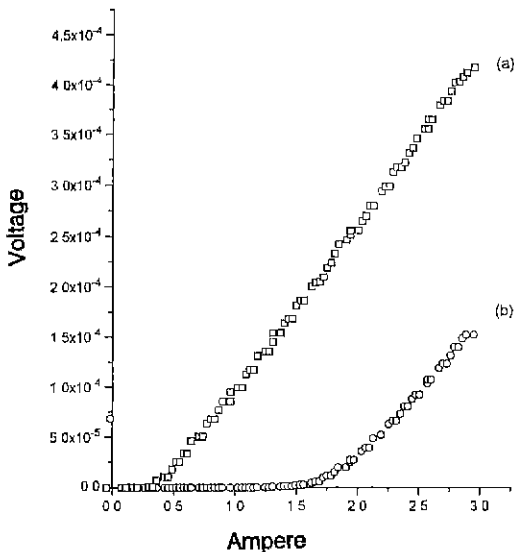


Fig. 10. I-V characteristic curves for annealed tapes.

있듯이 일차 열처리 시편의 임계전류는  $0.4A(J_c=400A/cm^2)$ 이었으며, 재열처리후에는  $1.5A(J_c=1500A/cm^2)$ 로 3배이상 증가되었다. 상대적으로 미미한 결과는 분말의 열처리, 은 튜브 내의 분말 충전, 인발, 압연 및 열처리 등의 테이프 공정 조건에 대한 이해 부족과 에멀전 분말의 열처리 조건이 일반적인 고상 분말과의 상이함에서 오는 차이 때문인 것 같다. 또한, 전기적 특성의 증가는 충전 밀도의 향상과 단면적의 증가에 밀접한 관계가 있다. 즉,  $J_c$ 의 의존성은 중간 기계적 공정인 압연, pressing 및 소결 단계에서의 두께 감소와 직결된다고 할수 있다. 그리고, 제조된 powder의 carbon content에 대한  $J_c$ 의 영향에 대해서는 추후에 수행될 예정이다.

#### 4. 결 론

본 실험을 통해  $Bi(Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-y}$  초전도 분말을 얻을 수 있었으며, 또한 얻어진 분말을 테이프에 응용, 그 가능성을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Emulsion drying법으로 BPSCCO 초전도 분말을 제조시 kerosene:aqueous solution:surfactant의 비를 70:20:10으로 하였을 때 최적의 결과를 얻을수 있었다.
2. 얻어진 분말의 형상은 1μ이하의 구형이었지만, 2~5μ정도의 크기로 응집되어 있었다. 이후에 toluene으로 세척하면 응집도가 어느 정도 개선되어졌다.
3. 유기물의 burn-out에 의한 급격한 발열반응은 Ar 분위기에서 300°C까지 10°C/h로 열처리함으로써 감소시킬 수 있었으며, 최종 분말의 색은 검은 색이었다.
4. Ar분위기하에서 산소분압을 1/13atm으로 유지시키면서 840°C로 열처리시, 48시간 이상의 시료에서 고온상(2223 phase)의 형성이 눈에 띄게 증진되었으며, 72 시간 이상 열처리한 시편에선 꼬리 부분의 형성 없이 108K의 임계저항( $T_c$ )을 보여주었다.
5. 공기 중에서 840°C로 각각50시간 동안 열처리한 테이프의 임계전류( $I_c$ )값은  $0.4A(J_c=400A/cm^2)$ 와  $1.5A(J_c=1500A/cm^2)$ 이었다.

#### REFERENCES

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukatomi and T. Asano, "A New high- $T_c$  oxide superconductor without a rare earth element," *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**(2), L209 (1988).
2. K. Sato, N. Shibuta, H. Nukai, T. Hikata, M. ueyama, T. Kato and J. Fujikame, "Bismuth superconducting wires and their applications," *Cryogenics.*, **33**(3), 243, (1993).

3. S. X. Dou and H. K. Liu, "Ag sheath Bi(Pb)SrCaCuO superconducting tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 197, (1993).
4. S. X. Dou, Y. C. Guo and H. K. Liu, "Magnetic properties and microstructures in Ag-clad Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O wires," *Physica C.*, **194**, 343, (1992).
5. G. Grasso, A. Teremie and R. Flukiger, "Optimization of the preparation parameters of monofilamentary Bi (2223) tapes and the effect of the rolling pressure on Jc," *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 827, (1995).
6. S. E. Schenfeld, R. J. Asaro and S. Arzi, "The bulk processing of 2223 BSCCO powders ; Part II · Tape Rolling," preprinted paper submitted to Philosophical Magazine A.
7. N. V. Vo, S. X. Dou and H. K. Liu, "The effect of initial packing density of OPIT method on the phase formation, electrical transport and mechanical properties of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O monocore superconducting tapes," preprinted paper.
8. L. N. Wong, I. V. Zakharchenko, M. Muhammed, J. H. Zu, A. M. Grishin, K. V. Rao and V. Balanchandran, "Nanophase precursors for high-Jc Ag-clad superconducting Bi(Pb)SrCaCuO tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 94, (1995).
9. G. Gritzner and K. Bernhadr, "Pb<sub>0.3</sub>Bi<sub>1.7</sub>CaXSr<sub>4-x</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>7</sub> and Pb<sub>0.4</sub>Bi<sub>1.6</sub>Ca<sub>3</sub>Sr<sub>4-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> super-conductors from coprecipitated oxalate precursors," *Physica C.*, **181**, 201, (1991).
10. P. Kumar, V. Pillai and D. O. Shah, "Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O oxide super-conductors by coprecipitation of nanosize oxalate precursors powders in the aqueous core of water-in-oil microemulsions," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(7), 765, (1993).
11. 엄우식, "Emulsion drying법에 의한 고온초전도체의 분말제조와 (Bi,Pb)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>계의 산소 거동에 관한 연구," KAIST 박사학위논문, 1991.
12. K. H. Song, H. K. Liu, S. X. Dou and C. C. Sorrell, "Rapid formation of the 110K phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O through freeze-drying powder processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 1771, (1990).
13. N. V. Coppa, W. S. Hultz, J. L. Smith and J. Brynestad, "Synthesis, processing behavior, and characterization of bismuth superconductors using freeze dried nitrate precursors," *J. Mater. Res.*, **9**(10), 2510, (1994).
14. N. Tohge, M. Tsumisago, T. Minami, K. Okuyama, K. Arai and Y. Kousaka, "Direct preparation of fine powders of the 80K superconducting phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system by spray pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(7), L1175, (1989).
15. M. T. Ruiz, F. A. Badia, J. Blasco and R. Navaro, "Solution-based synthesis route to (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10.68</sub>," *J. Mater. Res.*, **8**(6), 1268, (1993).
16. A. Nozwe, H. Nasu, K. Kamiya and K. Tanaka, "Transport characteristics related with microstructure of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors prepared by the sol-gel method," *J. Mater. Soc.*, **26**, 4427, (1991).
17. E. E. Hellstrom, "Processing Bi-based high-Tc superconducting tapes, wires and thick films for conductor applications," in High Temperature Superconducting Materials Science and Engineering edited by Donglu Shi, Pergamon, pp.390-391. 1995
18. M. Akinc and K. Richardson, "Preparation of ceramic powder from emulsions," In Materials Research Society Symposia Proceeding. Vol 73: Better ceramic through chemistry II, C. J. Brunker, D. E. Clark and D. R. Ulrich(Eds), MRS, Pittsburgh, pp99, 1995
19. K. Richardson and M. Akinc, "Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from emulsion evaporation," *Ceram. International.*, **13**, 253, (1987)
20. S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, "Preparation of single 110K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(10), L1861, (1988).
21. A. Tampieri, E. Landi and G. Celotti, "Mechanisms and kinetics of the synthesis of BSCCO superconducting phases via organometallic precursors," *Physica C.*, **254**, 342, (1995).
22. W. Wong-Ng, C. Chiang, S. W. Freiman, L. P. Cook and M. D. Hill, "Phase formation of high Tc superconducting oxides in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glass," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(8), 1261, (1992).
23. C. J. Kim, S. J. Kang and D. Y. Won, "Compact swelling in Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> during the formation of high-Tc superconducting phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(3), 570, (1992)