

옥살산염법에 의한 (Bi,Pb)-2223계 초전도체 분말 합성과 후막 제조

하성원 · 김형태 · 이응상
한양대학교 무기재료공학과
(1997년 9월 1일 접수)

The Powder Synthesis of (Bi,Pb)-2223 System Superconductor by Oxalate Method and Thick Film Preparation

Sung-Won Ha, Hyeong-Tae Kim and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorg Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received September 1, 1997)

요 약

반응성이 좋은 미분말의 고온 초전도상을 얻고자 액상 합성법 중의 하나인 옥살산염법을 이용하였다. 본 방법을 사용하여 합성 분말의 초기 형상과 입도를 제어하였고, 개선된 균일성을 가진 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 분말을 제조할 수 있었다. 합성된 산화물 초전도체 분말의 특성 및 pellet으로 성형후 열처리한 시편의 미세구조와 전기적 특성을 조사하였다. 또한, Tape casting법에 의해 후막을 제작하여 미세구조와 전기적 특성을 관찰하였다. 합성된 분말의 입자 크기는 100~300 nm 이하의 구형이었으나 대부분이 1~3 μm 크기로 응집되어 있었다. 840°C로 72시간 동안 열처리한 피상 시편의 임계저항온도는 110K였으며, 열처리한 후막의 임계전류는 각각 0.6A, 1.9A였다.

ABSTRACT

As one of the chemical powder fabrication methods, the powder preparation method by using oxalate has the following advantages; (1) easy to control the chemical stoichiometry, (2) easy to fabricate homogeneous and fine particles, and (3) easy to be thermally decomposed at low temperature. In the present study, the initial morphology and size distribution of the powder were controlled and the homogeneity was improved. By carefully controlling the pH with NH_4OH , the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powders were prepared and investigated for their properties. The microstructures and the superconducting properties of the pelletized samples were investigated. Also, the microstructures and electrical properties of the samples prepared by tape casting method were investigated. The fabricated powders were spherical with less than 400 nm, but most of them were agglomerated to be 1~3 μm in size. The critical temperature of the pelletized sample annealed at 840°C for 72 hours in air was 110K. And the critical currents of annealed samples in air prepared by tape casting process for 24 hours and 72 hours were 0.6A ($J_c=600\text{A}/\text{cm}^2$) and 1.9A ($J_c=1.900\text{A}/\text{cm}^2$) respectively.

Key words : Oxalate method, Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powder, Tape casting, Critical temperature(T_c), Critical current(J_c)

1. 서 론

1.1. 연구 동향 및 설정

1980년대 초반까지만해도 T_c 상승에 한계를 가지고 담보상태이던 고온초전도체에 관한 연구는 1986년 Bendornz와 Müller가 발견한 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_7$ 에 의해 T_c 가 90 K이상으로 급상승하면서 전 세계에 걸쳐 이러한 산화물 초전도체를 이용한 고온 초전도체를 이용하는 연구방식이

널리 확산되는 추세를 보였으며 그 연구동향은 몇가지로 압축되어 진행되었다. 첫째, 기저물질의 물성 연구를 통한 특성 향상과 반응 메커니즘에 대한 연구이며, 둘째, 이를 실용화하는데 필요한 연구, 그리고 기존에 비해 임계온도와 전류 등이 향상된 신물질의 개발에 대한 것이라고 할 수 있다. 특히, Bi계 화합물은 YBCO계나 Tl계 물질에 비해 응용개발성의 문제에 있어서 잇점이 많은데, 화학적으로 안정적이면서도 임계온도도 그다지 뒤

지지 않으며, 특히 물에 매우 안정적이며, 공정상의 비용 절감과 제작의 용이함 등의 장점을 갖고 있다.¹⁾

Bi계 초전도체는 일반적으로 oxide와 carbonate 등을 혼합하여 고상끼리의 열화학적 반응에 의해 합성하는 방식을 이용하고 있다. 그러나, 이러한 경우, 합성된 초전도체는 많은 조정성분으로 인하여 장시간의 반응소요 시간이 필요하며, 더불어 중간 분쇄과정을 거쳐야 한다. 따라서 균일하고 입도가 미세한 분말원료를 제조하여 물성을 향상시키기 위해 에멀전 건조법¹⁾, 유기금속 전구체법²⁾, 냉동 건조법³⁾, 분무 건조법⁴⁾, sol-gel에 의한 가수분해법⁵⁾ 및 구연산법⁶⁾ 등의 습식 제조방식이 널리 연구되고 있으며, 이러한 방식들의 장단점 역시 연구되고 있다.⁷⁾ 이 중에서 oxalate method는 균일한 혼합효과와 미세한 분말, 높은 재현성 및 저온에서 열분해되는 장점 등이 있기 때문에 요업재료의 제조에 널리 이용되고 있다.⁸⁾

또한, Bi계 초전도체 산화물의 취성과 선재응용에 대한 단점을 극복하고, 실용화할 수 있는 방식으로 보다 손쉬운 후막 제조를 이용하였다. 특히, organic slurry를 이용한 tape casting 공정은 온도, 공기의 입출, casting 속도 등의 공정 조절이 용이하여 multilayer 구조의 적층과 배향성이 우수하다.⁹⁾ 그러므로 본 연구에서는 높은 임계전류밀도를 얻기 위해 필요한 초전도 분말의 순도 및 균일성¹⁰⁾ 등과 최종 가공과정에 이르는 복합적인 공정변수들

Table 1. Constants for Solubility Equilibria of Complexes at 25°C (K is Equilibrium Constant Including Overall Equilibrium Constants)

Reaction	log K
1. Hydroxides	
$H_2O(l)=H^++OH^-$	-14.0
$Pb(OH)_2=Pb^{2+}+2OH^-$	-12.836
$Ca(OH)_2=Ca^{2+}+2OH^-$	- 5.313
$Cu(OH)_2=Cu^{2+}+2OH^-$	-12.8
$Sr(OH)_2=Sr^{2+}+2OH^-$	-0.338
2. Carbonates	
$CO_2(g)+H_2O=H_2CO_3$	- 1.5
$H_2CO_3=H^++HCO_3^-$	- 6.3
$HCO_3^-=H^++CO_3^{2-}$	-10.2
$PbCO_3=Pb^{2+}+CO_3^{2-}$	-13.1
$CaCO_3=Ca^{2+}+CO_3^{2-}$	-8.42
$SrCO_3=Sr^{2+}+CO_3^{2-}$	-9.03
3. Oxalates	
$H_2C_2O_4=H^++HC_2O_4^-$	-1.23
$HC_2O_4^-=H^++C_2O_4^{2-}$	-4.19
$PbC_2O_4=Pb^{2+}+C_2O_4^{2-}$	-9.07
$CaC_2O_4=Ca^{2+}+C_2O_4^{2-}$	-9.354
$CuC_2O_4=Cu^{2+}+C_2O_4^{2-}$	-8.631

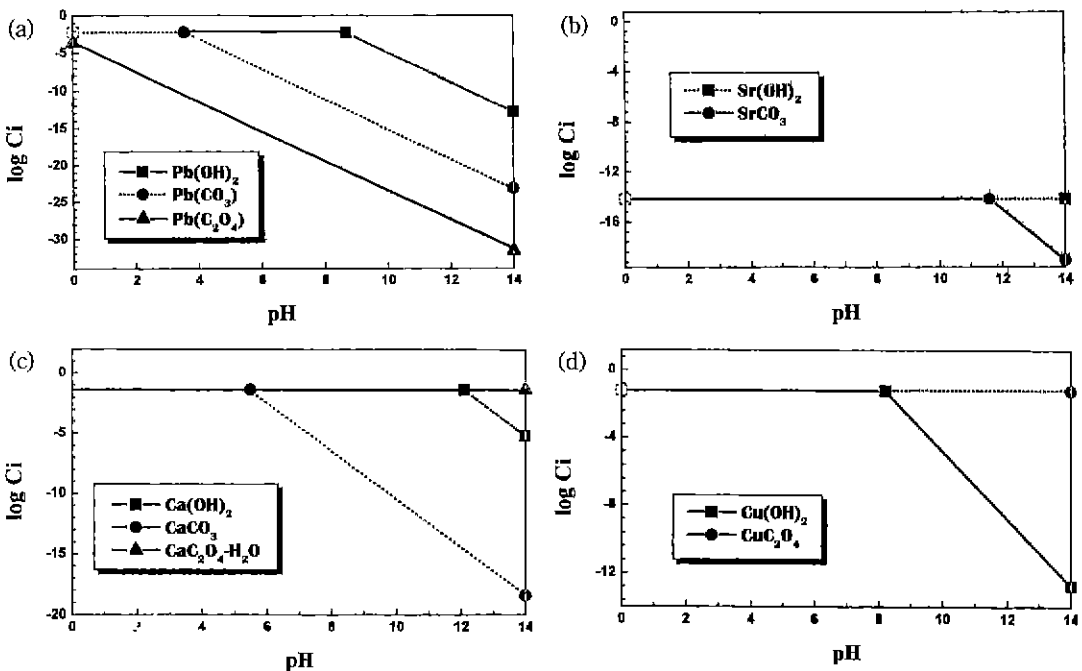


Fig. 1. Comparison of solubility diagrams between each metal hydrate, carbonate, and oxalate (a) Pb. (b) Sr, (c) Ca and (d) Cu

을 조정하여 최적 조건에서 얻어진 분말을 사용하여, 효율성이 높은 초전도 후막을 제조하고자 하였다.

1.2. pH 선정의 이론적 고찰

각 금속염의 용해도 계산방법은 금속이온이 수용액내에서 hydroxides, carbonates, oxalates로 모두 존재할 때를 평형으로 간주하였으며 이를 pH와 관련하여, Table 1의 용해도적¹¹⁻¹³⁾으로 모두 계산하여 각 금속염의 용해도를 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구의 목적에 일치하기 위해서는 oxalate가 전체의 용해도를 제어하여야 하며 그 용해도 값은 매우 작아야 한다. 즉, oxalate 침전으로부터 Bi계 초전도체의 제조에 필수적인 적정 pH를 결정하기 위한 필요충분조건은 각 금속염들이 공존할 때 거의 oxalate 침전으로 석출되어야 한다는 것이다. Fig. 1로부터 Pb(C₂O₄), Sr(C₂O₄), Ca(C₂O₄), 그리고 Cu(C₂O₄) 염은 각각 pH < 3.8, 11, 5, 8 영역에서 생성됨을 알 수 있으며, Bi의 경우, 용해도가 매우 낮기 때문에 거의 pH와는 무관하게 침전염을 생성하므로, 각 금속염 생성에 대한 최적 pH 영역은 pH < 4의 영역임을 알 수 있다. 하지만 합성의 최적조건은 각 금속이온의 초기농도와 첨가하는 oxalic acid의 양에 영향을 많이 받게 되므로 pH 조건은 pH 4보다는 산성쪽으로 이동할 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

2.1. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계의 분말 합성 및 열처리

옥살산염 방법으로 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계의 분말을 제조하기 위해 Endo¹⁴⁾등의 Bi_{1.81}Pb_{0.34}Sr_{1.01}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O₇ 조성비를 사용하였다. 각 금속 조성비에 맞는 수용액을 준비하기 위해 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 dilute nitric acid에 용해하였으며, Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂·4H₂O 및 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 증류수에 녹인 후 각각 혼합하여 농도를 0.02 mol/l로 조정하였다. 이 용액을 70~80°C로 고정된 옥살산 용액에 적하, 급격히 교반하여 침전물이 생성하게 하며, 동시에 예비실험을 통하여 최적 조건으로 설정된 pH 3.5가 되도록 NH₄OH로 조절하였다. 완전한 침전 반응을 수행하기 위해 앞서의 온도로 침전물 생성 후 3시간 교반한다. 이후 여과장치를 통해 여과한 다음, 증류수로 수회 세척한다. 세척된 분말을 건조기에 넣어 100°C에서 건조시킨다. 이를 본 실험의 출발분말로 사용하였으며, 800°C에서 24시간 동안 하소한 후 유기물을 제거한 검은 색의 분말을 이용하여 pellet(φ=1.2 cm, d=1~2 mm)으로 성형한 다음 840°C에서 12~72시간동안 각각 열처리하였다. 본 실험에 따른 분말 합성 및 열처리 과정을 Fig. 2에 나타내었다.

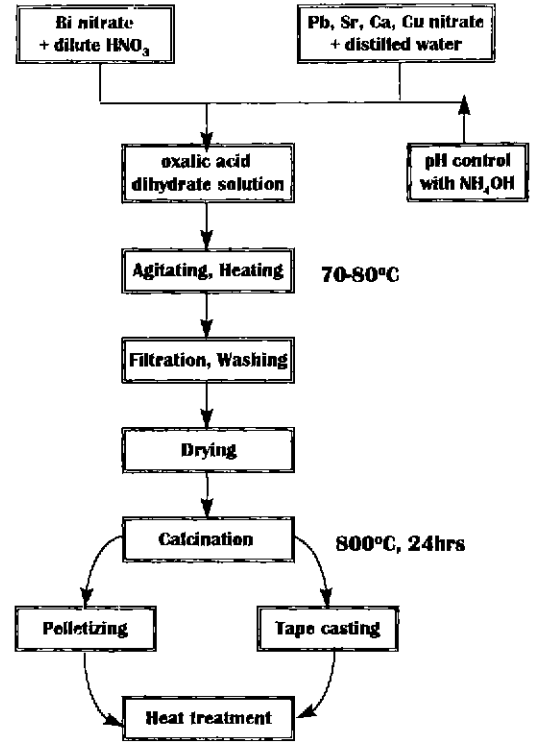


Fig. 2. Schematic diagram for experiment.

2.2. 초전도 후막의 제조

하소한 분말을 후막의 원료 분말로 사용하였으며 Fig. 3의 (c)에 나타냈듯이 고온상(2223)과 중간상들인 저온상(2212)과 Ca₂PbO₃로 구성되어 있다

후막을 제조하는 데 필요한 slurry를 제조하기 위해서 다음과 같은 유기 결합체를 사용하였다

- Solvent (Toluene(80)+EtOH(20)) 80%
- Binder (P.V.B.) 8%
- Dispersant 4%
- Plasticizer 5%
- Modifier 3%

이 slurry를 하소분말과 중량비로 혼합하여 이를 각 비율 별로 점도를 측정하여 적정 점도의 비율을 정하였다. 이에 대한 점도변화에 대해 Fig. 4에 나타내었다. 이를 12시간동안 zirconia ball로 milling을 한 후 sieve로 걸러낸 다음, 진공 데시케이터에 넣어 잔류 기포를 제거하였다.

이 slurry를 plastic carrier sheet상에서 shear rate를 100 sec⁻¹로 하여 두께가 0.2~0.25 mm 정도가 되게 tape casting을 수행하였다 이것을 공기중에서 24시간 건조한 후, sheet로부터 건조된 tape를 떼내어 일정크기로 자른 후, silver foil상에 2개의 tape로 배향시킨 다음 120 MPa로 uniaxial하게 압축하였다.

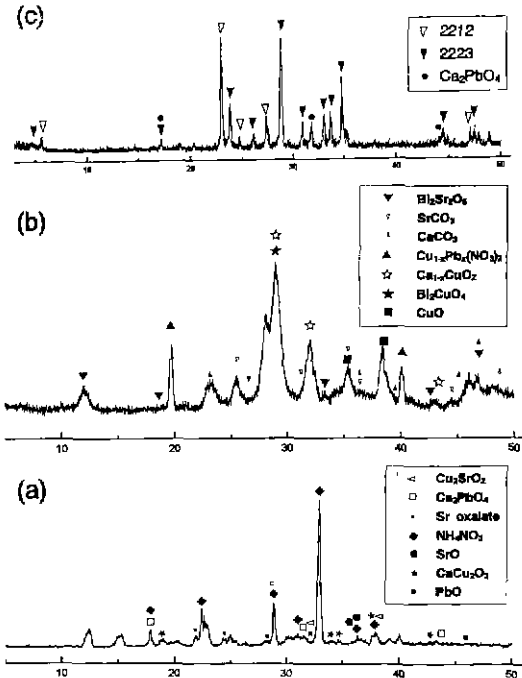


Fig. 3. XRD pattern of (a) precursor powder, (b) as-lyrolyzed B(P)SCCO powder and (c) calcined powder at 800°C for 24 hours.

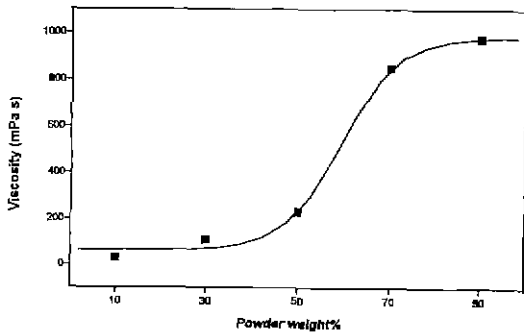


Fig. 4. Viscosity of slurry with variation for powder weight%.

2.3. 분말의 특성 관찰 및 열처리

합성 분말의 형상은 SEM을 통해 관찰하였다. 분말의 열간 변화를 알아보기 위해 DTA-TG로 열분석하였다. 또한, pH 조절제로 첨가된 NH_4OH 가 분말 합성 과정에 미치는 영향과 각 금속염들의 형성 mechanism을 알아보기 위해 각 pH, 온도별로 FT-IR 분석을 실시하였다. 그리고, 예비 열처리된 분말을 성형 후 소결 온도에서 열처리하여 시편의 초전도 특성 및 생성된 상을 분석하였다. X-ray diffraction pattern의 측정을 위해 각 시료를 막자사발에서 곱게 분쇄하였으며, 후막의 경우는 R1-

gaku사의 Cu(K α) target diffractometer를 사용하여 3~50°의 2 θ 범위에서 측정하였다. 분말의 SEM관찰을 위해 초음파로 알코올 용액에 분산시킨 후 그 일부를 취하여 사용하였다. 시료의 열처리 조건은 피상 시료의 경우는 840°C에서 12~72시간으로 하였고, tape casting 공정으로 만들어진 후막은 공기 중에서 840°C에서 48, 72시간 등의 조건으로 열처리하였다. 초전도 임계온도 (T_c) 이하에서의 전기 전도도를 측정하기 위해 표준 4단자법을 사용하였다. 시편의 온도를 액체 질소의 온도까지 서서히 내리면서 온도 변화에 대한 전기 저항을 측정하였으며, 후막의 임계전류밀도(J_c)는 표준 4단자법에 의하여 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ (77K)의 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔류 용액에 대한 중량 분석

먼저 각 조건별로 예비실험을 통하여 precursor를 제조하였으며, 여과되고 남은 용액을 중량분석법¹⁶⁾으로 정량분석을 수행한 결과 Fig. 5와 같이 pH 3.5까지에서 거의 침전됨을 알았다.

Fig. 1에 따르면, 몇몇 금속염의 경우 공통적인 최적 pH를 찾기는 힘들지만, 대체적으로 pH 3~4사이에서 각 금속염들이 침전할 수 있다. 따라서 본 실험에서 설정된 pH는 3.5이며, 이는 pH 0(NH_4OH 를 안 넣은 것), 2, 3.5, 5, 7등으로 예비실험을 행하였을 때, 여과된 후 남은 잔류 용액을 100°C에서 열처리하여 각 조건별로 측정된 잔류 분말의 양으로 재차 확인하였다(Fig. 5). 또한 각 조건별(pH 0, 3.5, 5)로 행한 IR-spectra의 경우, Fig. 6에

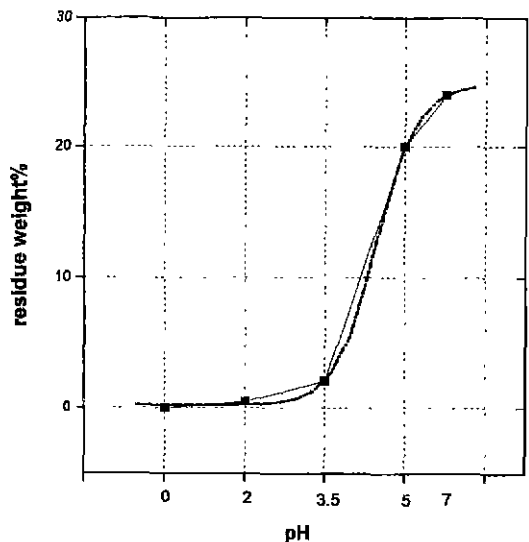


Fig. 5. Plot of residue weight% for pH variation.

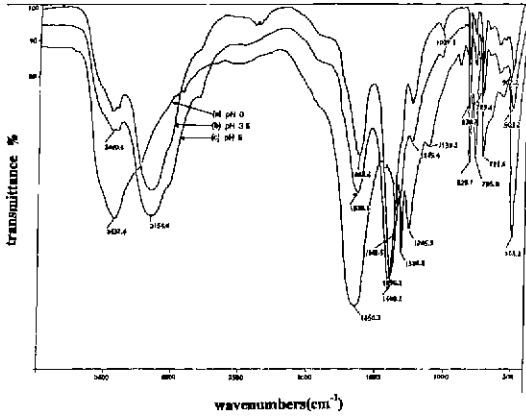


Fig. 6. IR-spectra for precursor of pH 0, pH 3.5 and pH 5.

나타난 바와 같이 Fig. 6 (a)의 경우, 3432.4 cm⁻¹의 흡수대는 상호분자간의 수소결합된 O-H의 신축진동이며, 1650.3 cm⁻¹(v asym CO₂⁻)과 1320.8 cm⁻¹(v sym CO₂⁻)은 킬레이트된 oxalate의 C=O 결합의 진동으로 (C₂O₄)의 신축진동을 나타낸다. 즉, 1650.3 cm⁻¹의 흡수대는 가장 강한 결합을 1320.8 cm⁻¹의 흡수대는 중간정도의 결합을 의미한다. 특히 (a)에서는 NO₃⁻의 여러 흡수대 (1265.3 cm⁻¹)들이 나타나며, Fig. 6 (b)에서도 NO₃의 흡수대와 3154.6 cm⁻¹에서 N-H의 신축진동에 의한 흡수대들이 보인다. 즉, (a)의 경우에는 과량의 oxalic acid와 각 옥살산염의 일부가 존재하며 (b), (c)의 경우에는 NH₄NO₃가 나타나며, (b)에서는 모든 금속들의 옥살산염의 존재를 확인할 수 있었다.¹⁷⁾ 따라서 pH가 3.5 일 때 각 금속의 oxalate 결합(C=O bond)이 모두 나타나는 것으로 확인되었다.

3.2. 합성 분말의 특성

Fig. 7에서는 친구체의 경우와는 달리, 열처리과정을 거친 경우(560°C이상)는 1777.3 cm⁻¹와 1797.1 cm⁻¹의 CO₃²⁻에 의한 흡수대와 856.4 cm⁻¹, 598.5 cm⁻¹와 880.3 cm⁻¹, 535.0 cm⁻¹의 M-O 결합의 신축진동에 의한 흡수대로 보아 oxalate의 분해와 탄산염, 산화물등이 생성됨을 알수 있었다.^{16,17)}

Fig. 8은 옥살산염방법으로 제조된 분말의 TG-DTA 분석 결과이다. TG 곡선상의 560°C부근에서 나타나는 급격한 중량 감소는 계속적으로 930°C까지 진행되었으며, 이는 complex 과정을 거치는 중에서 각 metal oxalate, NH₄NO₃의 분해와 중간상인 SrCO₃와 CaCO₃의 분해에 의한 것으로 판단된다. 이러한 TG 곡선의 양상은 분말제조방식에 따라 다소 다르게 나타나므로 상대적인 비교는 어렵다. DTA 곡선 상에서 563°C와 801.8

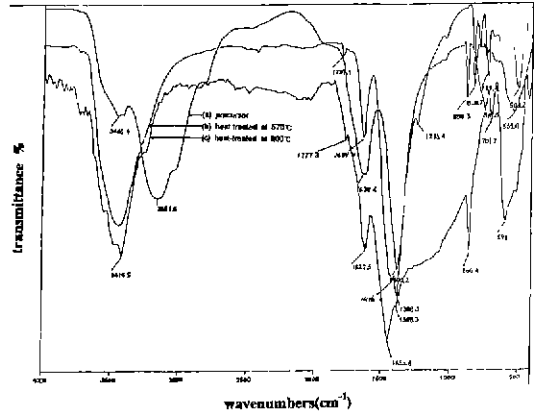


Fig. 7. IR-spectra for each temperature(as-received, 570°C and 800°C) at pH 3.5.

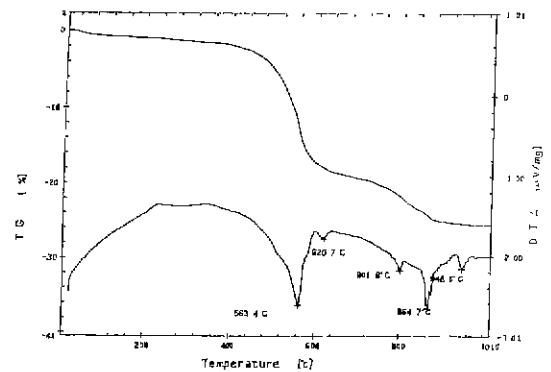


Fig. 8. TG-DTA curves for precursor powder synthesized by oxalate method at pH 3.5.

°C사이의 흡열 피크는 초전도상의 중간상인 Ca₂PbO₄, Ca_{1-x}CuO₂, Bi₂CuO₄등과 저온상인 2201, 2212등의 형성에 기인하는 것이며, 864.7°C와 948.6°C에서의 흡열 피크는 Bi나 Pb의 용융점을 나타낸다고 생각된다. 이를 알아보기 위해 Fig. 3에서 나타낸 것처럼 건조한 분말, 570°C에서 열처리한 분말, 그리고 800°C에서 24시간 하소한 분말의 XRD pattern에서 Fig. 3 (a)의 경우, NH₄NO₃가 주된 상으로 그외에 Sr oxalate, Ca₂PbO₄, CaCu₂O₇, SrO, PbCO₃, CuCO₃, Sr₂PbO₄등이 혼재된 상태이며, Fig. 3 (b)의 경우, SrCO₃, CaCO₃외에 Ca_{1-x}CuO₂, Bi₂CuO₄등이 주된 상으로 나타났다. 그리고, 하소한 분말에 대해서는 앞의 2-2에서 설명하였다. 합성된 분말의 형상은 Fig. 9에서 나타나듯이 100~300 nm 크기의 입자들이 1~3 μm의 크기로 응집되어 있었다. alcohol로 세척하면 응집도는 다소 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 10은 하소 분말을 pellet으로 성형한 후 840°C에서 유지 시간을 증가시키며 열처리한 시료의 XRD pattern이다. 거의 대부분의 경우,

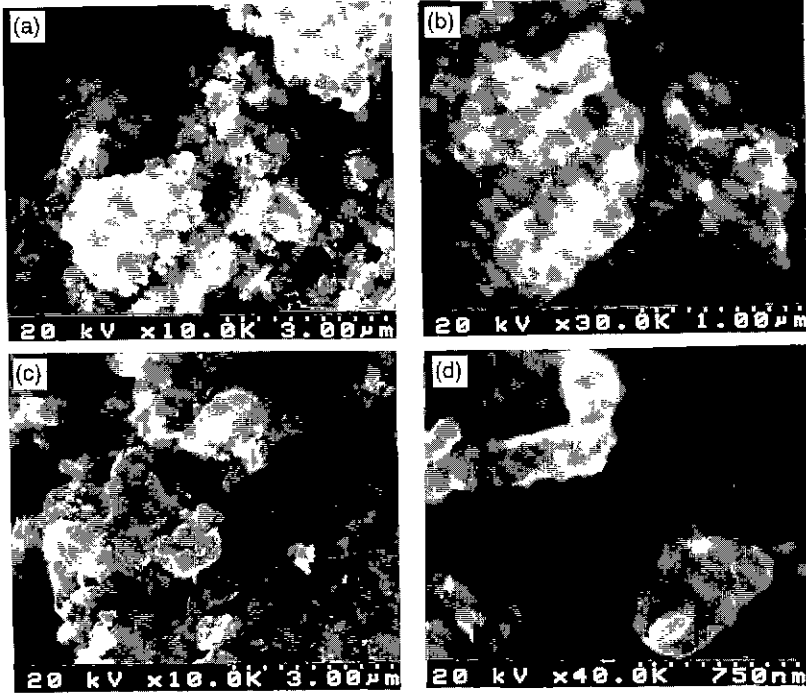


Fig. 9. SEM photographs of (a, b) precursor and (c, d) heat-treated powder $570^\circ C$.

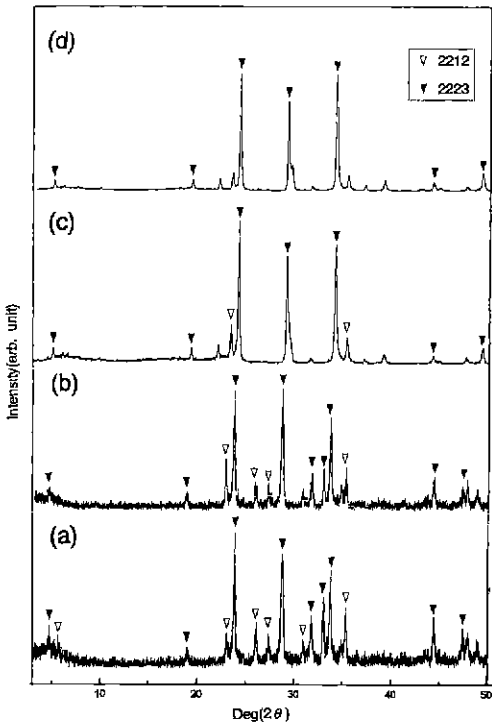


Fig. 10. XRD patterns for sintered specimens with various holding time at $840^\circ C$ (a) 12 hours, (b) 24 hours, (c) 48 hours and (d) 72 hours.

2223상이 주된 상으로 나타났으며, 이는 상형성과 유지 시간과는 무관함을 보여주는 것이다. 그러나, 48시간이상의 경우부터는 점차 2212상이 소멸되어 단일상의 시편이 되었다. 72시간 열처리한 시편의 경우 $I_{(1000)} / (I_{(0020)} + I_{(1000)})$ (I_{\blacktriangledown} :2223상, I_{∇} :2212상) 식에 의해 고온상의 분율을 계산해 보면 96% 이상이 된다. 이는 각 시편의 온도 변화에 따른 저항값에 의한 임계 온도(T_c) 측정 결과인 Fig. 11에서도 잘 나타나고 있다. 12시간, 24시간 및 48시간의 소결 시편에서는 임계 온도 곡선에서 소결 시간이 증가할

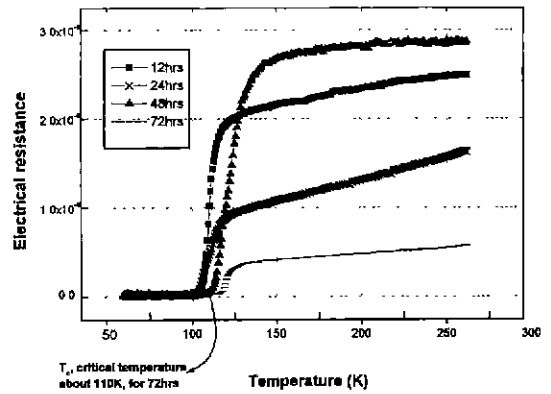


Fig. 11. Resistance-temperature curves for sintered specimens with various holding time at $840^\circ C$.

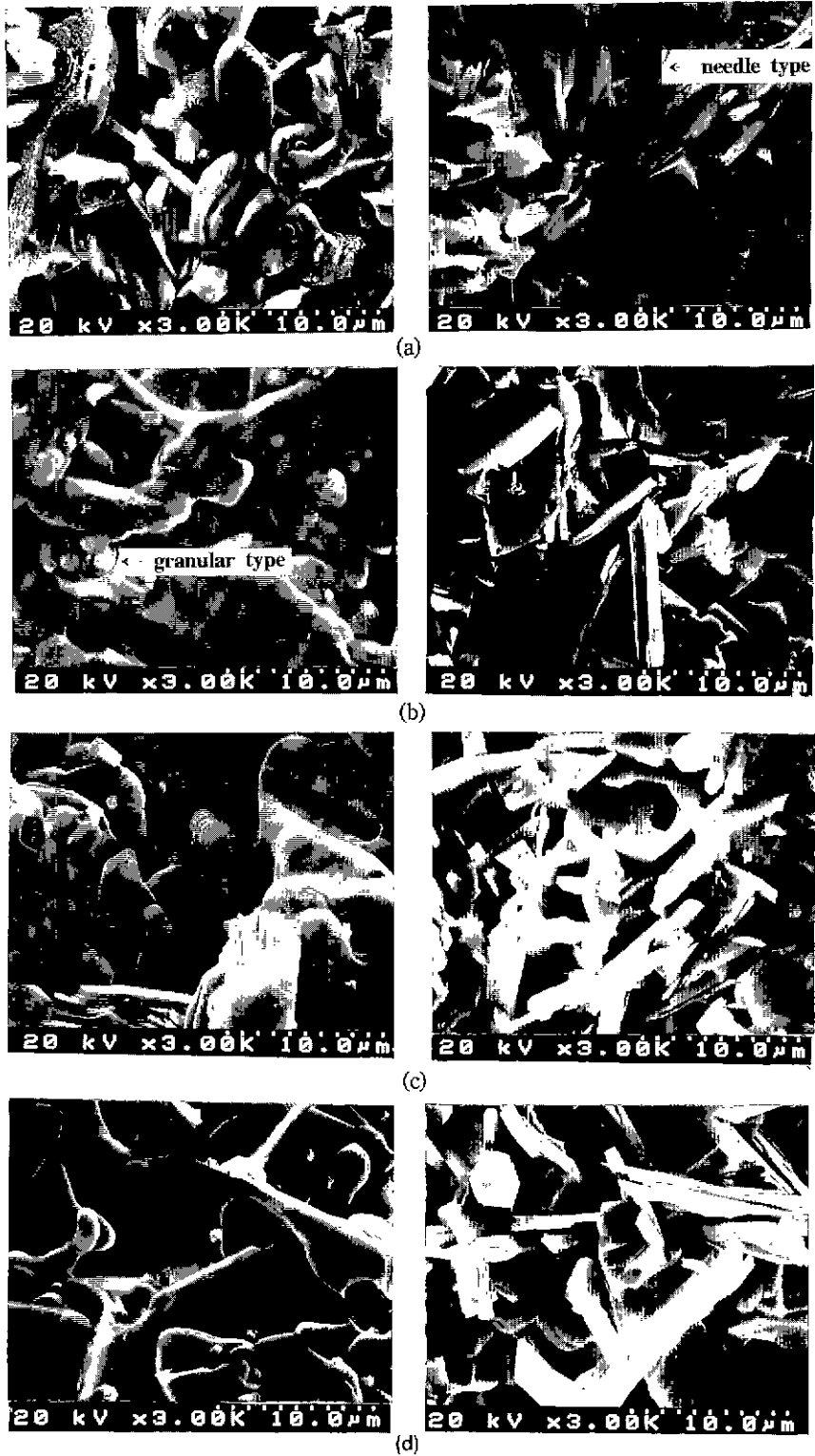


Fig. 12. SEM photographs for sintered specimens with various holding time (a) 12 hours, (b) 24 hours, (c) 48 hours and (d) 72 hours at 840°C(The right side is fracture.).

수축 온도변화에 따른 저항차가 급격히 줄어들면서 임계 온도가 점차 높아지는 경향을 뚜렷이 볼 수 있었고 72시간의 소결 시편에서는 온도변화에 따른 저항차가 완전히 형성되면서 110K에서 zero저항이 되었다. 일반적인 고상 법으로 제조한 초전도체의 경우 200시간 이상을 열처리 하여야만 순수한 단일상을 얻을 수 있는 것에 비해 72시간으로 시간을 단축할 수 있었다. Fig. 12은 열처리한 시료의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가됨에 따라 입자들이 보다 성장되어짐을 알 수 있으며, 열처리시간이 증가할수록 needle형태의 비초전도상(Bi-deficient/Cu-rich phase, $Sr_{14}Cu_{21}O_{11}$)¹⁸⁾과 과립형태의 상인 Ca_2CuO_3 , $(Sr,Ca)_3Cu_5O_8$ ¹⁹⁾이 plate형태의 초전도상으로 변화함을 보여주고 있다.

3.3. 후막의 특성

Fig. 13은 열처리한 후막들의 XRD pattern으로서 이차적인 공정이 필요치 않고 열처리만으로도 texturing이 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 14는 각 후막의 표면에 대한 SEM 사진이며 초전도 후막의 일반적 특성으로 texturing의 형성과 pore size의 감소를 잘 보여주고 있다. 48시간 열처리한 시료에서 보여지던 기공과 불규칙하게 배열된 입자들은 72시간 열처리한 경우에서 보다 더 texturing이 잘 되었음을 알 수 있었다.

I-V 특성 측정 결과(Fig. 15)에서도 알 수 있듯이 48시간 열처리 시편의 임계전류는 $0.6A(J_c=600A/cm^2)$ 이었으며, 72시간의 경우에는 $1.9A(J_c=1,900A/cm^2)$ 로 3배이상 증가되었다. 보통 10A이상이어야 하나 상대적으로 미미한 결과는 분말의 열처리, slurry와 분말간의

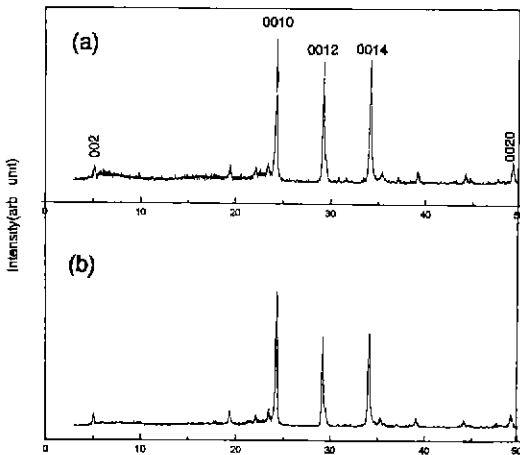


Fig. 13. XRD patterns of the tapes heat-treated for (a) 48 hours and (b) 72 hours in air.

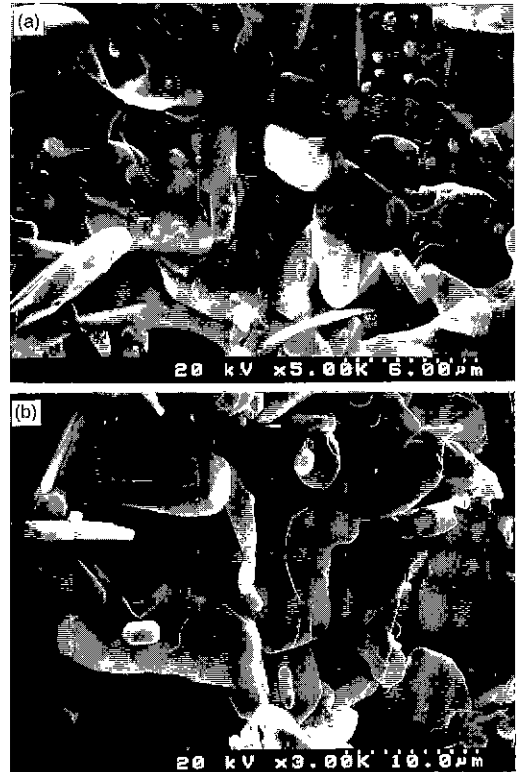


Fig. 14. SEM photographs for tapes (a) 48 hours and (b) 72 hours

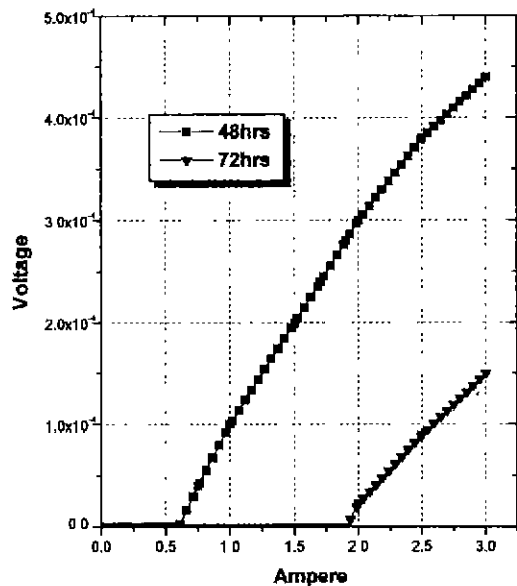


Fig. 15. Voltage-ampere curves for tapes (a) 48 hours and (b) 72 hours.

상호작용성, casting시 tape handling의 문제 및 tape 열처리 등의 후막 공정 조건에 대한 이해 부족과 옥살산염 분말의 열처리 조건이 아직 정립되지 않았으므로 여겨진다. 또한, 전기적 특성의 증가는 충전 밀도의 향상과 단면적의 증가에 밀접한 관계가 있다. 즉, J_c 의 의존성은 중간 기계적 공정인 shear stress, pressing 및 소결 단계에서의 두께 감소와 연관된다고 할수 있다.

4. 결 론

본 실험을 통해 미세하고 혼합 효과가 뛰어난 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10-x} 초전도 분말을 얻을 수 있었으며, 또한 얻어진 분말을 후막에 응용하여, 실용성의 문제를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 옥살산염법으로 BPSCCO 초전도 분말을 제조시 pH가 3~4사이로 조절되었을 때, 완전한 침전반응에 의해 최적의 결과를 얻을 수 있었다.
2. 얻어진 분말의 형상은 400 nm 이하의 구형이었지만, 1~3 μm정도의 크기로 응집되어 있었다. 이후에 alcohol로 세척하면 응집도가 다소 개선되어졌다.
3. 유기물의 burn-out에 의한 급격한 발열반응은 산소 분위기에서 570°C까지 10°C/h 로 열처리함으로써 격감시킬 수 있었으며, 최종 분말은 검은 색이었다.
4. 공기 분위기하에서 후막을 840°C로, 48시간 열처리한 시료에서 고온상(2223 phase)의 형성이 눈에 띄게 증진되었으며, 72시간 열처리한 시료에선 온도변화에 따른 저항차가 크게 생기지 않고 110K의 임계저항(T_c)을 보여주었다.
5. 공기 중에서 840°C로 각각 48, 72시간 동안 열처리한 후막의 임계전류(I_c)값은 0.6A($J_c=600A/cm^2$)와 1.9A($J_c=1900A/cm^2$)이었다.

REFERENCES

1. 엄우식, "Emulsion drying법에 의한 고온초전도체의 분말제조와 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x계의 산소 거동에 관한 연구," KAJST 박사학위논문, 1991.
2. 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).
3. K. H. Song, H. K. Liu, S. X. Dou and 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).
4. 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)
5. M. T. Ruiz, F. A. Badia, J. Blasco and R. Navaro, "Solution-based synthesis route to (Bi_{1-x}Pb_x)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10-y}," *J. Mater. Res.*, **8**(6), 1268 (1993).
6. I. Shimonon, S. Nagata, H. Konishi and Y. Hamaguchi, "Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor by the citrate method," *J. Cer. Soc. Jpn.*, **101**(9), 1044-1050 (1993).
7. 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
8. G. Gritzner and K. Bernhadr, "Pb_{0.1}Bi_{1.7}Ca_xSr_{1-x}Cu₃O₇ and Pb_{0.1}Bi_{1.6}Ca_xSr_{1-x}Cu₃O₇, super-conductors from coprecipitated oxalate precursors," *Physica C.*, **181**, 201 (1991).
9. R. E. Mistler, "Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry," *Cer. Bull.*, **69**(6), 1022-1026 (1990).
10. 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.
11. R. H. Perry and D. Green, "Perry's Chemical Engineer's Handbook," 6th edition, 3.96-3.100, 1984
12. W. Stumm and J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 2nd edition, pp.235-242, 1981
13. D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 71st edition, pp.8-39, 1991
14. 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).
15. 化学ハンドブック編纂委員会, "化学ハンドブック," オム社 発行, 1985
16. F. H. Chen and T. Y. Tseng, "Study on the ultrafine particles of high-Tc Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramics synthesized by a oxalate gel route," in Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science III edited by Gary L. Messing et al, Vol.12, 756-775, 1990
17. R. A. Hyquist, C. L. Putzig and M. Anne. Leugers, "Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts," Vol.1, 70-257 (1997).
18. S. Chaudhry, N. Khare and A. K. Gupta, "Growth kinetics of high Tc Phase in Bi-Sr-Ca-Cu-O Thick film," *J. Mater. Res.* Vol 7(8), 2027-2034 (1992)
19. C. I. Kim and S. J. Kang, "Compact Swelling in Bi_{1-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O_y during the Formation of High-Tc Superconducting Phase," *J. Am. Cer. Soc.*, **75**(30), 570-74 (1992).