

61심 BSCCO 2223 고온초전도 선재의 접합부 제조

김철진 · 박성창 · 유재무*

경상대학교 첨단소재연구소, *한국기계연구원
(1997년 12월 5일 접수)

Fabrication of Superconducting Joints between 61 Filaments of BSCCO 2223 Tapes

Cheol-Jin Kim, Sung-Chang Park and Jae-Moo Yoo*

Advanced Materials Research Institute, Gyeongsang National Univ.

*Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea

(Received December 5, 1997)

요 약

고온초전도체 61심 Bi-2223 선재간의 초전도 접합부위를 화학적 부식 및 열적·기계적 반복 공정에 의하여 제조하였다. 초전도 선재 테이프의 은 피복재 한쪽 표면을 초전도체와 반응하지 않는 부식액($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$)으로 화학적으로 제거한 다음, 두 시편을 일축가압 성형하여 접합시편을 제조하였고 일련의 서로 다른 열적·기계적 처리를 거쳐 접합부의 물성 및 미세구조를 분석하였다. 접합부를 따라 임계전류(I_c) 변화와 전류전압 곡선의 특성을 측정하기 위하여 여러 단자를 접합부 주위에 설치하여 부위별 I-V 특성을 측정된 결과 단심선재에 비하여 다심선재에서 선재 전체의 통전 능력을 좌우하는 천이구간의 임계전류값이 높았다. 그러나 단심에 비해 다심선재는 천이 급속도를 나타내는 n값이 다심선재내 각각의 초전도 core들의 상호작용에 의하여 낮은 값을 나타내었다. 접합부의 임계전류 통전성은 반복적인 가압성형 공정과 서냉반응 열처리 공정에 의하여 향상되었다.

ABSTRACT

High-temperature superconducting joints between 61 filaments of Bi-2223 tapes were fabricated by chemical corrosion and repeated thermomechanical process. The silver sheath of the superconducting tape was chemically removed using chemical etchant ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$) from one side of each tape without altering the form of lap joint. The joined region was formed by uniaxial pressing and a series of thermomechanical process and then subjected to properties measurement and microstructural analysis. The critical current(I_c) variation and I-V characteristics along the joint were measured with several configurations of probe points. I_c value of the transition region of the joint in the multifilament tape which limit the total current carrying capacity of the superconducting tape was higher than that of monofilament tape. But the transition exponent n-value of the multi-filament tape was lower than that of monofilament wire due to the interaction of the individual superconducting core of the multi-filament. The critical current through the joint area was improved by repeated press and reaction annealing treatment.

Key words : Superconductor, BSCCO, 2223, Joint, Critical Current

1. 서 론

임계온도 110K 이상을 갖는 Bi-2223 고온 초전도체는 형성 온도범위가 좁고 불순물의 조절이 어려운 반면 고온 초전도상이 형성되는 온도범위 근처에서 여러 가지 중간생성물 및 석출물들이 생성됨이 알려져 있다.¹⁾ 또한 최적의 2223 형성조건은 화학양론적인 (Bi,Pb):Sr:Ca:

Cu=2:2:2:3 인 비율에 잉여의 Bi와 Cu를 출발물질에 더 첨가하고, 알칼리토족 원소(Sr,Ca)의 양은 부족 혹은 잉여의 비교적 넓은 범위의 값을 가지는 조성을 환원분위기($\text{Po}_2=1/13$ atm)에서 장시간 열처리하는 것으로 보고되고 있다.^{2,9)} 그리고 2223상의 합성에서 Bi의 일부를 Pb로 부분적으로 치환하면 소결온도를 낮추며 액상의 형성범위를 증가시켜 2223상의 형성을 촉진시킨다는 결

과¹⁰⁻¹²⁾에 따라서 대개 Bi:Pb=1.8:0.4 정도의 비율로 Pb를 첨가하여 2223상을 합성한다.

이러한 고온초전도체의 실용화를 위해 임계전류밀도의 증대, 자장열화(Flux Creep)의 제어¹³⁾, 장선화를 위한 공정 개발등의 연구가 진행되어지고 있는데, 특히 길이 수백 m 이상에서 길이방향으로 전기적 특성이 우수한 고온 초전도선재의 제조시에 기존의 PIT(Powder-in-tube)법으로는 많은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로 효과적인 고온 초전도선재간의 접합기술을 개발한다면 수백 m 이상의 장선의 선재를 쉽게 얻을 수 있어 미래의 송전선, 고온초전도 자석, 초전도 모터 및 변압기 등 실용적인 응용이 가능하며 고온초전도자석의 Current lead나 Switch들의 접합기술 개발에도 큰 도움을 줄 것이다. 이 중에서 고온초전도 선재가 성공적으로 개발되면 가장 먼저 응용되리라 기대되는 MRI(자기공명 단층촬영장치)의 경우에 있어서 영구전류모드 운전을 위한 초전도 스위치의 채용이 필수적이며 이의 제조를 위해서는 현재 개발된 BSCCO/Ag 고온초전도 선재를 접속시킬 수 있어야 한다. 이러한 접합기술 개발에는 두 가지 중요한 조건들이 있다. 첫째는 영구적 사용에 관한 조건으로 접합저항이 10^{-10} W 또는 그 이하로 낮아야 하며¹⁴⁾ 둘째는 제조공정에 관한 것으로 접합시 재료가 열처리 되지 않은 것을 사용해야 하는데 이는 출발물질의 반응에 의해 액상이 형성되고 이 액상이 입자 성장을 가속화시켜 초전도 core의 접합부 연결이 잘 되도록 하기 때문이다.

현재까지 초전도 선재들간의 접합기술은 아직 연구개발단계에 있고 선재 접합후의 최적의 압축·소결조건과 고온초전도 상전이등의 자료는 거의 발표되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 최적의 접합조건을 얻기 위하여, 열처리 조건을 변화시키면서 접합부의 2223 phase로의 상전이와 접합부의 통전성 및 구간별 임계전류의 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

은 피복된 BSCCO 2223선재를 제조하기 위해 powder-in-tube(PIT)법을 사용하였다. 이때 필요한 초전도 BSCCO 2223 precursor분체를 만들기 위해 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu nitrate를 양이온비가 1.8:0.4:2:2.2:3 으로 전체 batch량이 250 g이 되게 칭량하고 증류수에 녹인후, 원심분리 방식의 분무건조기를 이용하여 제조하였다. 이 분체를 800°C에서 2시간, 840°C에서 15시간, 그리고 최종적으로 840°C에서 15시간 하소하였다. 하소된 분말을 외경 13.7 mm, 내경 10 mm, 길이 20 cm의 은 튜브에 장입한 후, 외경 7 mm까지 swaging하고, 외경 1.04 mm의 육각

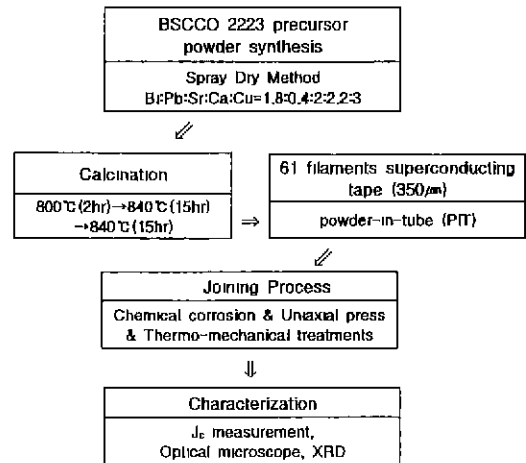


Fig. 1. Experimental procedures of the high-temperature superconducting joints.

선재로 인발하였다. 인발된 선재는 다시 61심 다심선재를 제조하기 위해 길이 22 cm로 61개를 잘라 이를 다시 외경 12.3 mm, 내경 10 mm, 길이 20 cm의 은 튜브에 넣어 같은 방법으로 두께 2.04 mm까지 인발한후, 약 5%의 감소율로 350 µm까지 압연을 행하여 61심 다심선재 tape을 제조하였다. 이렇게 제조된 두께 350 µm 초전도 선재 tape을 길이 3 cm로 짧게 잘라 접합실험을 행하였는데, Fig. 1에 개략적인 실험공정을 나타내었다.

초전도 core와는 반응을 하지 않으면서도 피복재인 은(Ag)만 선택적으로 제거할수 있는 부식액(NH₄OH:H₂O₂=1:1)을 사용한 화학적부식법 및 masking protection방법을 사용하여 Fig. 2에서 볼수 있듯이 선택적으로 한쪽면의 은피복재를 제거한 후 초전도 core끼리 중첩 연결시킨후 Uniaxial press기로 압축을 하고 반복적인 열처리를 하였다.

접합공정시에는 피복재인 은이 초전도 core를 충분히 감싸야만 하고, 연결부가 적절하게 접합이 되어야 한다. 접합부위가 적절하지 못하면 액체질소에서 전류통전시 발생하는 열에 의해 접합부의 특성이 나빠지며, 빈틈이 있는 접합부에서는 액체질소가 은피복재안에 갇혀서 시편이 상온으로 올라갈때 액체질소의 기화로 조직의 손상을 유발시킨다. 이를 방지하기 위해 화학적 부식법을 사용하여 시편의 한쪽면을 제거할 때 약간의 은 경계부분을 둥글게 가압성형시 초전도 core의 손실을 방지했으며, 또한 접합시 2000 psi의 압력을 20 sec동안 일정하게 유지하여 접합시켰다.

최적의 열처리 조건을 판별하기 위하여, 이미 제조되어진 단심접합선재를 이용하여 835°C, 840°C, 845°C에서 반복 압축 및 소결법을 이용하여 100시간 열처리를

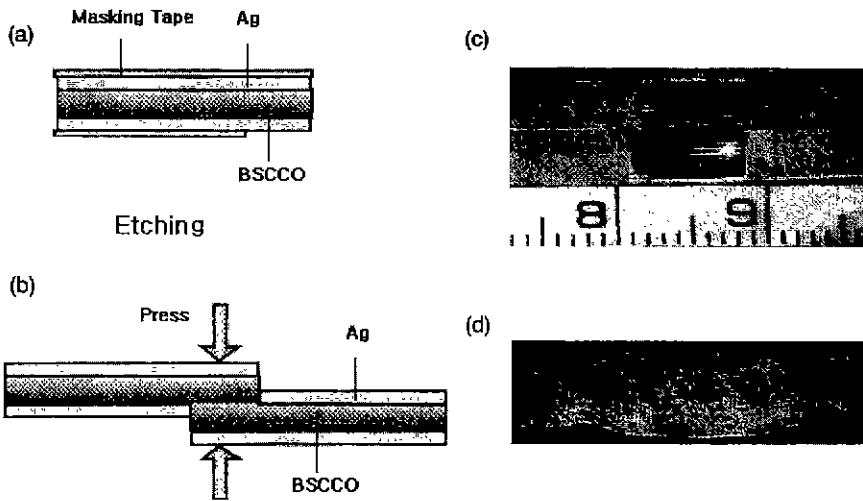


Fig. 2. Procedures for the fabrication of superconducting joints. (a) Schematic diagram of masking procedure, (b) Schematic diagram of the joint, (c) Optical micrograph after etching and (d) After pressing

행한 후, 이를 바탕으로 61심 다심선재에 대한 최적의 2223상전이와 임계전류값을 얻고자 하였다. 또한 silver paste를 사용하여 2개의 전류단자와 2개의 전극단자를 시편에 연결하여 접합부위의 구간별 전류통전 특성의 변화를 측정하였다. 이때 전류단자는 고정시킨채, 2개의 전극단자만을 이동시키면서 미접합구간(ab), 천이구간(bc), 접합구간(cd)의 전류통전특성을 측정하였다. 그리고 GPIB data acquisition interface를 내장한 컴퓨터, Kathley 181 nano-voltmeter, 그리고 Lakeshore current supplier등을 이용하여 연속적인 전류-전압의 특성

을 측정하였고 Fig. 3에 접합부의 전류통전 측정장치의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리변화에 따른 접합부의 상전이

단심선재인 경우 열처리변화에 따른 접합부의 고온초

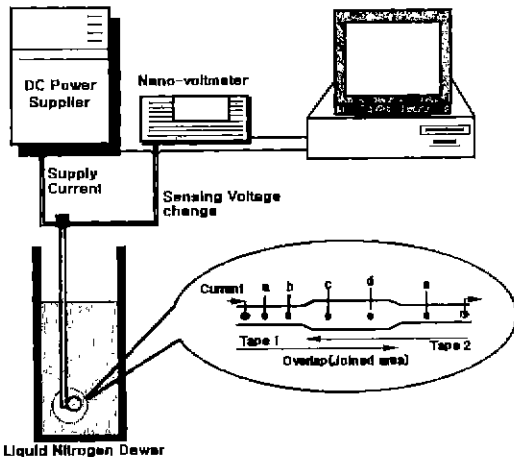


Fig. 3. Schematic illustration of continuous I-V measurement system for high-temperature superconducting joint.

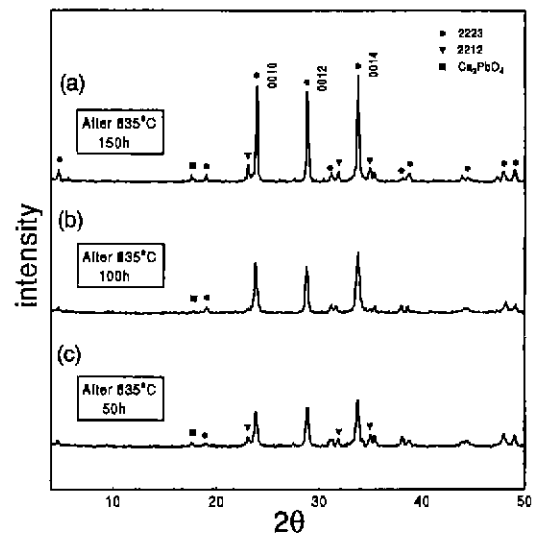


Fig. 4. XRD patterns of the joints between monofilament tapes after single pressing and annealing. The samples were heat treated for (a) 150 hr, (b) 100 hr and (c) 50 hr at 835°C before annealing process.

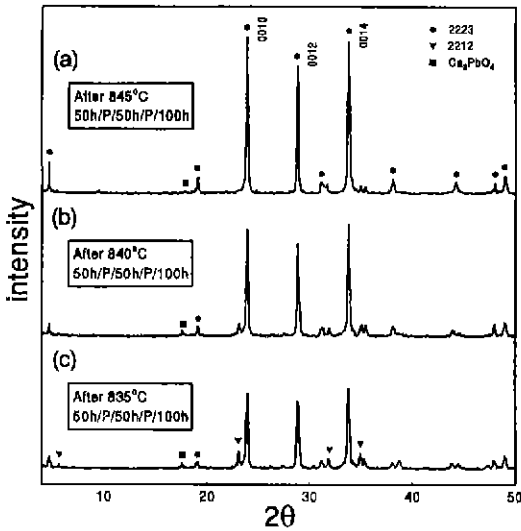


Fig. 5. XRD patterns of the joints between monofilament tapes after multiple pressing and annealing. The samples were heat treated at (a) 845°C, (b) 840°C and (c) 835°C before annealing process.

전도 상의 변화를 관찰하기 위해 835°C, 840°C, 845°C에서 압축 및 소결을 반복하였다. Fig. 4는 1회 압축 후 835°C에서 50, 100, 150시간 동안 열처리한 후의 접합부 x-선 회절패턴이다. 2223상의 회절강도도 낮고 150시간 장시간 유지하여도 2223상과 2212상의 회절강도가 계속 증가하는 것으로 보아 2223의 부피분율을 극대화 시키기에는 낮은 온도로 판단된다.

845°C(Fig. 5)에서 소결한 접합부의 경우에는 2223상이 95%이상의 부피분율을 나타내고 있으며 (0010), (0012), (0014)등의 c축 방향의 x-선 회절강도가 강해서 2223 고온초전도 결정립의 a, b방향이 선재의 전류통전방향과 평행하게 배열되어 있음을 알 수 있다.

위 결과를 바탕으로 1회 압축 및 소결 만으로는 2212상이나 2차상(Ca₂PbO₄, alkaline earth cuprate) 등으로부터 2223상으로 전이가 90%이상 되기 힘들고, 반복적인 압축 및 소결 공정과 적정온도(845°C)에서의 소결과정을 거쳐야만 2223상으로의 전이가 용이함을 알 수 있다. 이는 반복적인 열·기계적 공정에 의한 밀도의 증가가 확산을 촉진하여 고온초전도상인 2223상 형성에 도움을 준 것으로 사료된다.

Fig. 6에 61심 다심선재를 845°C에서 3회 압축 및 소결을 반복한 후의 x-선 회절패턴을 나타내었다. 단심에서와 마찬가지로 압축 및 소결 횟수가 증가할수록 2223상으로의 상전이가 증가하지만, 3회 열처리와 같이 장시간의 열처리시에는 더 이상 상전이가 진행되지 않

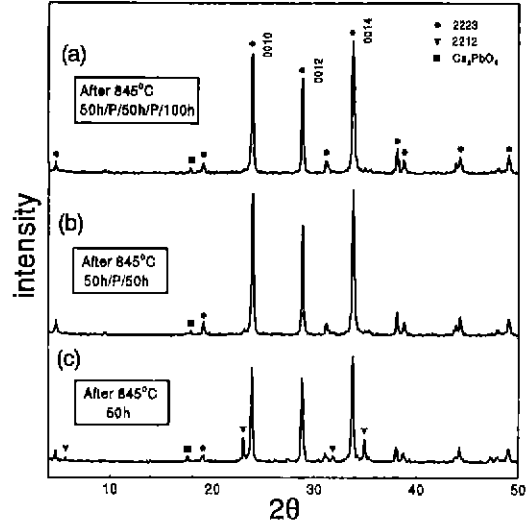


Fig. 6. XRD patterns of the joints between 61 filaments superconducting tapes after multiple pressing and annealing. Heat treatment was conducted at 845°C (a) 3 times, (b) 2 times and (c) 1 times for 50 h.

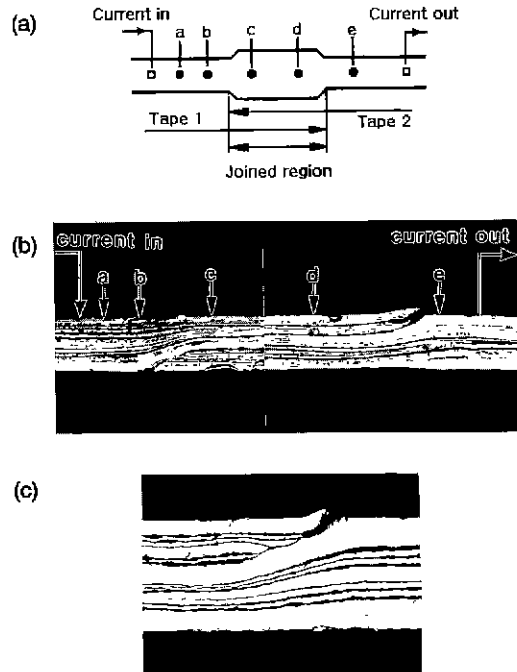


Fig. 7. Five voltage probes were connected to the various places along the joint: (a) schematic drawing of the completed joint along the longitudinal direction of the tape, (b) an optical micrograph of longitudinal cross-section of the joint after reaction and (c) a magnified view of the transition region.

음을 알 수 있었다.

3.2. 공정변수에 따른 접합부의 임계전류 특성

접합부의 임계전류 변이와 전류-전압곡선을 분석하기 위한 전류 및 전압단자의 배열을 Fig. 7a)에 개략적으로 나타내었고, 접합부 횡단면의 광학 현미경 사진을 Fig. 7b)에 나타내었다. Fig. 7b)에서 볼 수 있듯이 초전도 대은 피복재의 비율이 접합부위의 초전도 core끼리 중첩된 구간에서 높음을 알 수 있다. Fig. 7c)는 접합부위 사이의 천이지역을 확대한 것으로서 접합부의 임계전류 통전성을 제한하는 구간이다.

서로 다른 압축 및 소결 조건으로 제조한 단심선재 접합부에서 측정된 구간별 임계전류값을 Table 1에 나타내었다. 1회 압축 및 소결된 접합부의 경우에 임계전류 측정치는 845°C에서 150시간 유지한 시편을 제외하고 대부분 3A를 못 넘는 낮은 값이었다. 845°C에서 열처리된 시편들의 임계전류값은 835°C와 840°C에서의 결과보다 높음을 알 수 있는데 이는 2223상으로의 전이와 초전도상의 입자성장이 증가했기 때문으로 추정된다. 3회 압축 및 소결을 반복한 접합부의 경우에는 845°C에서 소결한 시편이 최대의 임계전류값을 보였으며 미접합구간, 천이구간 그리고 접합구간의 임계전류값이 각각

14.7A, 9.3A 그리고 18.9A를 나타내었다. 이는 접합부의 임계전류값이 반복적인 압축 및 소결 공정에 의해 크게 향상되었음을 의미하고 앞의 x-선 회절 결과와도 일치함을 알 수 있다. 단심선재의 천이구간의 임계전류값은 선재자체 통전능력의 60%에 해당하며, 전체 접합부를 통과할 수 있는 임계전류값은 천이구간의 임계전류값에 의해 결정되므로, 이 구간이 접합부의 성능을 좌우함을 알 수 있다. Table 2는 61심 다심선재의 경우에 있어서 3회 압축 및 소결된 접합부에서 측정된 구간별 임계전류값을 나타낸 것인데, 단심선재의 천이구간의 임계전류값이 선재자체의 통전능력의 60%를 차지하는 것에 비해 78%라는 높은 통전능력을 가짐을 알 수가 있다. Fig. 8에서 1회와 3회 압축 및 소결된 단심선재 접합부의 구간별 전류-전압 곡선들을 비교하였다. 이러한 전류-전압곡선에서 초전도가 상전도로 천이되는 것을 $V/V_0 = (I/I_0)^n$ 와 같은 power law 의존성에 맞출 수 있고 천이의 급속도를 exponent n 값에 의해 알 수 있다. Fig. 8a)에서 볼 수 있듯이 1회 압축 및 소결된 접합부의 n 값은 7에서 11로서 반복압축 및 소결된 접합부의 n 값인 12~18(Fig. 8의 b), c)에 비해 낮아, 초전도에서 상전도로의 천이급속도가 반복압축 및 소결된 접합부 경우에 우수하며, 또한 845°C에서 반복압축 후 150h 열처리

Table 1. Critical Current Values of the Representative Set of Joints with Various Processing Conditions of the Monofilament Superconducting Tapes

Process condition		$I_c(A)$	Unjoined region $I_c(ab)$	Transition region $I_c(bc)$	Joined region $I_c(cd)$
Single press & annealing	835°C/100h		0.922A	0.821A	1.257A
	835°C/150h		1.686A	1.171A	1.645A
	840°C/100h		1.255A	0.551A	2.205A
	840°C/150h		2.007A	1.820A	3.369A
	845°C/100h		1.830A	1.477A	2.768A
	845°C/100h		3.001A	2.255A	4.527A
Multiple press & annealing	835°C/50h/P/50h/P/100h		2.735A	1.406A	4.191A
	840°C/50h/P/50h/P/100h		7.961A	3.328A	13.287A
	840°C/50h/P/50h/P/150h		7.813A	8.517A	1.165A
	845°C/50h/P/50h/P/100h		14.740A	9.362A	18.885A
	845°C/50h/P/50h/P/150h		11.52A	8.545A	15.515A

Table 2. Critical Current Values of the Representative Set of Joints with Various Processing Conditions of the Multifilament Superconducting Tapes

Process condition		$I_c(A)$	Unjoined region $I_c(ab)$	Transition region $I_c(bc)$	Joined region $I_c(cd)$
Multiple press & annealing	845°C/50h		6.513A	5.236A	13.435A
	845°C/50h/P/50h		17.736A	15.514A	30A>
	845°C/50h/P/50h/P/100h		17.285A	13.547A	30A>

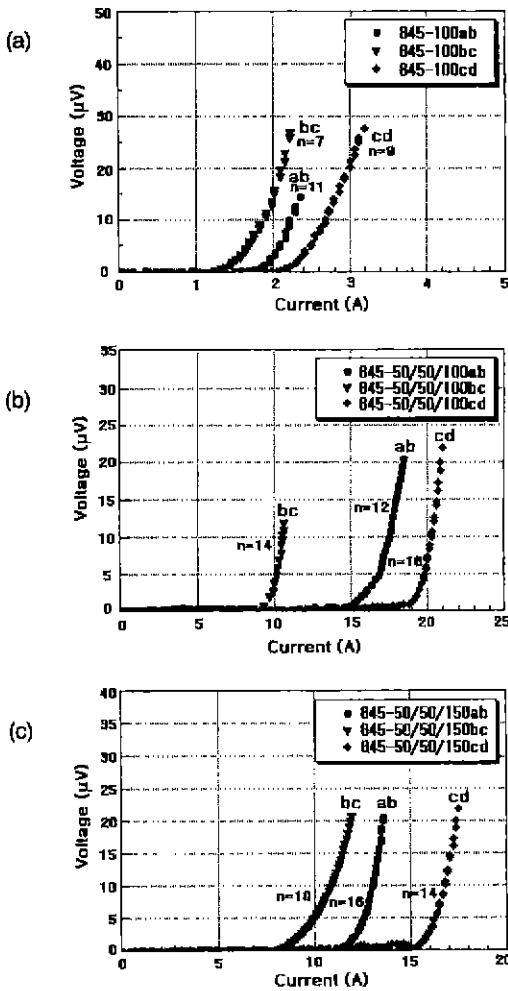


Fig. 8. I-V curves of unjoined, transitional, and joined region of the monofilament superconducting tapes with different thermomechanical history, at (a) 845°C/100h, (b) 845°C/50h/P/50h/P/100h and (c) 845°C/50h/P/50h/P/150h.

한 접합부의 천이구간과 접속구간의 n 값이 14와 18로 높은값(Fig. 8의 b), c)을 보여주는 점으로 미루어 초전도 접합부가 잘 형성되었음을 알 수 있다. 이에 비해 61심 다심선재의 경우에 있어서는 높은 임계전류값을 가지지만, Fig. 9에서 볼 수 있듯이 접합부의 n 값이 단심에 비해 낮았는데 이는 61심 다심선재내 단심코어의 높고 낮은 임계전류값들의 상호작용에 의한 것으로 사료된다.

3.3. 접합부의 미세조직 분석

61심 다심선재는 단심 61개를 은튜브에 넣어 제조한 것으로 개개의 단심선재의 미세구조를 관찰하여 초전도 접합부의 미세조직 및 초전도 입자의 배열을 분석하였다.

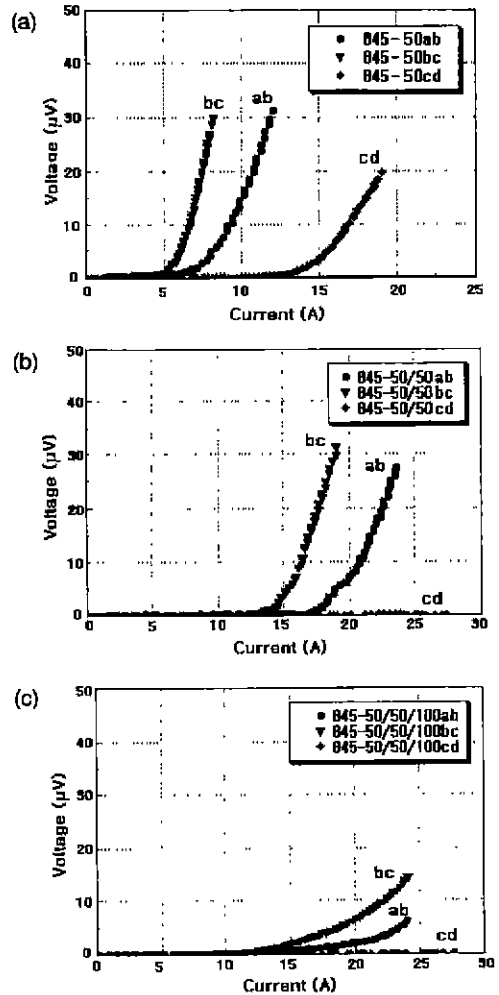


Fig. 9. I-V curves of unjoined, transitional, and joined region of the 61 filaments superconducting tapes with different thermomechanical history, at (a) 845°C/50h, (b) 845°C/50h/P/50h and (c) 845°C/50h/P/50h/P/100h.

단심선재의 횡단면을 연마 후 부식액(Perchloric acid 1%+isobutanol 99%)으로 20-25초동안 부식시킨후 미세조직을 SEM으로 관찰하였다. 1회 압축후 835°C에서 150시간 소결한 접합부의 미세조직을 Fig. 10a)와 b)에서 볼 수 있듯이 두 선재사이의 중첩부의 계면에 미세균열이 선재길이 방향으로 있는것으로 보아 접합부가 불안정하게 형성되었음을 알 수 있다. 뿐만아니라 대부분이 판상형의 초전도 BSCCO입자로 구성되어 있지만, 초전도 입자크기도 작고 상당한 양의 비초전도상인 구형의 2차상 입자도 관찰되었다.

845°C에서 반복압축 및 소결된 접합부의 미세조직을

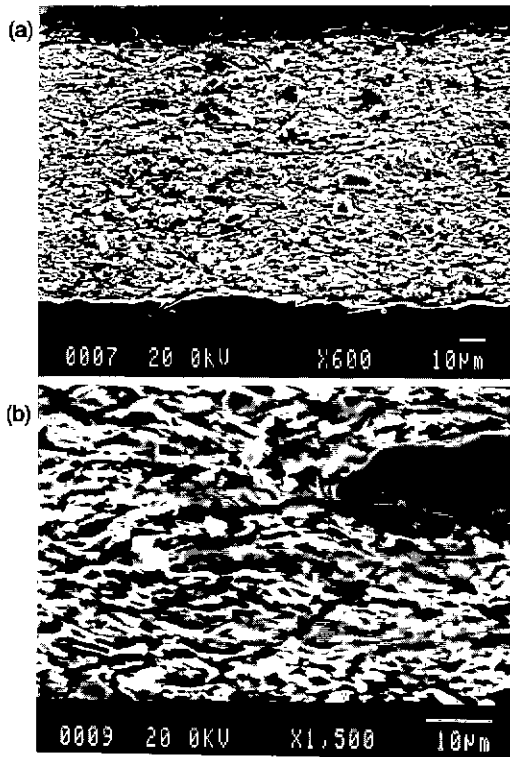


Fig. 10. SEM micrographs of the longitudinal cross-section of the monofilament joint after single pressing and annealing at 835°C for 150h. (a) center of the joint and (b) magnified view of the transitional region.

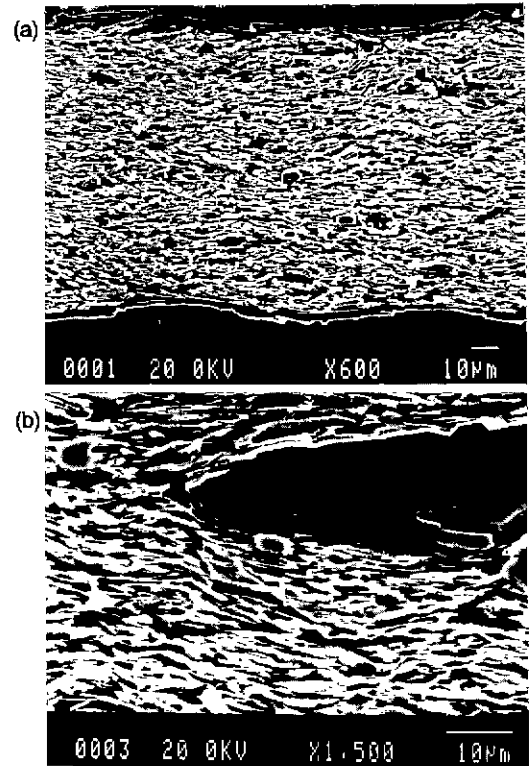


Fig. 11. SEM micrographs of the longitudinal cross-section of the monofilament joint after multiple pressing and annealing. (a) center of the joint and (b) magnified view of the transitional region.

보면, Fig. 11a)에서 볼 수 있듯이 접합부가 잘 형성되었고 전류의 통전방향과 평행하게 초전도상의 입자들이 c-축 방향으로 배열된 조직을 나타내고 있다. 또한 성장된 2223상의 입자크기가 1회 압축 및 소결된 시편의 입자크기(Fig. 10a))보다 크고 비초전도상인 구형의 2차상 입자도 상당히 감소되었다. 이와같은 반복압축 및 소결된 접합부의 천이구간을 조사해보면, Fig. 11b)에서 볼 수 있듯이 초전도상과 은 피복재 계면에서 $\sim 50 \mu\text{m}$ 정도의 큰 BSCCO 초전도의 입자가 은 피복재에 평행하게 형성되어 있음을 알 수 있다. BSCCO 2223 선재에서 선재의 중심부보다 은 피복재 계면주위에서 입자배열이 잘되고 초전도상의 입자성장도 용이하여 전류의 대부분이 이러한 영역으로 흐른다는 보고¹⁵⁾와 같은 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

1. 접합을 위한 은피복재 제거시 종래의 기계적방법

보다 선재내의 초전도체에 손상을 주지않고 피복재인 은만 선택적으로 제거할수 있는 화학적 부식법과 반복적인 압축·열처리를 이용하여 Bi-2223 선재의 접합부를 형성하였다.

2. 단심 접합 선재의 경우 최대의 임계전류값은 845°C에서 반복·압축소결한 경우로서 미접합구간, 천이구간, 그리고 접합구간의 임계전류값이 각각 14.7A, 9.3A, 18.9A를 나타내었고 접합부의 성능을 좌우하는 천이구간의 임계전류값이 선재자체 통전능력의 60%에 해당하였다. 또한 접합부의 전류-전압곡선들을 power law 의존성에 비교해 보면, 845°C에서 반복·압축소결된 경우 천이구간과 접합구간에서 초전도에서 상전도로의 천이급속도 n값이 14와 18로 높은 점으로 미루어 초전도 접합부가 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

3. 61심 다심 접합선재의 경우 최적온도 845°C에서의 임계전류치는 미접합구간, 천이구간, 접합구간의 임계전류값이 각각 17.2A, 13.5A, 30A이상으로 천이구간의 임계전류값이 선재자체 통전능력의 78%에 해당하였다. 그

러나, n 값은 단심에 비해 낮음을 보였는데 이는 61심 다심전재내에 존재하는 개개의 단심 core들의 서로 다른 임계전류값들의 상호작용에 기인한 것으로 보인다.

REFERENCES

1. P. Majewski, S. Kaesche and F. Aldinger, "Fundamental Material Aspects Underlying the Preparation of High Temperature Superconducting $(\text{Bi,Pb})_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+δ}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1174 (1997).
2. P. Strobel, J.C. Toledano, D. Morin, J. Schneck, G. Vacquier, O. Monnereau, J. Primot and T. Fournier, "Phase Diagram of the System $\text{Bi}_6\text{Pb}_4\text{Sr}_2\text{CuO}_6\text{-Ca-CuO}_2$ Between 825°C and 110 0°C," *Physica C* 201, 27-42 (1992).
3. R.R. Schartman, R. Sakidja and E.E. Hellstrom, "Supersolhdus Phase Investigation of the Bi-Sr-Ca-Cu Oxide System in Silver Tape," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 724-728 (1993).
4. M.Nevriva, K. Knizek and E. Pollert, "The Phase Equilibria in the $\text{Bi}_{1.5}\text{O-SrO-CaO-CuO}$ system," *Physica C* 235-240, 327-328 (1994).
5. M.Mansori, P. Satre, M. Roubin, G. Vacquier, P. Strobel and A. Sebaouna. "Phase Diagram in the $(\text{Bi,Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ System : Influence of Partial Oxygen Pressure," *Physica C* 235-240, 331-332 (1994).
6. P. Majewski, B. Hettich and K. Schulze, "The Phase Equilibria of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$," *Physica C* 15-189, 469-470 (1991).
7. J.L.MacManus-Driscoll, P.P.Wang and John.C.Bravman, "Phase Equilibria and Melt Processing of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ Tapes at Reduced Oxygen Partial Pressures," *Appl. Phys. Lett.* **65**(22), (1994).
8. W. Bian, Y. Zhu, Y.L.Wang and M. Suenaga, "The Intermediate Phase During $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.5}$ Phase Transformation," *Physica C* 248, 119-126 (1995).
9. R. Muller, M.Cantoni, L.J. Gauckler, "Phase Compatibilities in the Bi-poor Region of the System Bi-Sr-Ca-O at 820 and 900°C in air," *Physica C* 243, 103-112 (1995).
10. R. J. Cava, B. Batlogg, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. M. Fleming, K. Rabe, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. B. van Dover, P. K. Gallagher, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. C. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr., W. F. Peck and E. A. Rietman, "Studies of Oxygen Deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-δ}$ and Superconductivity Bi(Pb)-Sr-Ca-CuO ," *Physica C*. 153-155, 560 (1988).
11. B. W. Statt, Z. Wang, M. J. G. Lee, J. V. Yakomie, P. C. de Camargo, J. F. Maya and J. W. Rutter, "Stabilizing the High-Tc Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ by Pb Substitution." *Physica C*, 157, 251 (1988).
12. J. L. Tallon, R. G. Buckley, P. W. Gilbert, M. R. Presland, I. W. M. Brown, M. E. Bowden, L. A. Christian and R. Goguel, "High-Tc Superconducting Phases in the Series $\text{Bi}_{2-x}(\text{Ca,Sr})_{x+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+δ}$," *Nature*, **333**, 153 (1988).
13. T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. Van Dover, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, "Dissipative Flux Motion in High-temperature Superconductors," *Phys. Rev.*, **B41**, 6621 (1990).
14. J. E. Tkaczyk, R. H. Arendt P. J. Bednarczyk, M. F. Garbaskas, B. A. Jones, R. J. Kilmer and K. W. Lay, "Superconducting Joints Formed Between Powder-in-Tube $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_2/\text{Ag}$ Tapes," Unpublished work.
15. E. E. Hellstrom, "Important Considerations for Processing Bi-Based High-Temperature Superconducting Tapes and Films for Bulk Applications," *MRS Bulletin*, August 45 (1992)