

## 고상반응법과 발화합성법에 의한 $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ 산화물의 반응특성

박정식<sup>†</sup>

한려대학교 석유화학공학과  
(1999년 5월 20일 접수, 1999년 7월 24일 채택)

### Reaction Characterization of $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ Oxides by Solid State Reaction Method and Pyrophoric Synthesis Method

Jeong-Shik Park<sup>†</sup>

Department of Petrochemical Engineering, Hanlyo University, Chonnam 545-800, Korea  
(Received May 20, 1999; accepted July 24, 1999)

**요약:**  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (Y211) 분말은 출발물질로서  $Y_2O_3$ (99.9%),  $BaCO_3$ (99.9%), 및  $CuO$ (99.9%) 분말을 사용하여 고상반응법과 발화합성법을 이용하여 제조하였다.  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (Y211) 분말에 대한 상형성과 반응속도는 열처리 온도와 반응시간에 따른 시료들을 X-선 회절분석을 이용하여 연구하였다. X-선 회절선으로부터 측정된 전하율( $X_{211}$ )과 반응특성으로부터 상 형성속도가 분말의 입자크기에 의해 지배되는 것을 알 수 있었다. 그리고 발화합성법으로 제조된 Y211상의 활성화에너지( $\Delta E_a$ )는 고상반응법에 의해 제조된 것의 149.46 kJ/mol과 비교할 때 136.42 kJ/mol을 나타내었다.  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ 계에서의 활성화에너지 값은 발화합성법이 고상반응법보다 더욱 효율적인 방법임을 보였다.

**Abstract:**  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (Y211) powders were prepared by pyrophoric synthesis method and by solid state reaction method using  $Y_2O_3$ (99.9%),  $BaCO_3$ (99.9%), and  $CuO$ (99.9%) powders in both of these processes. The phase formation and reaction kinetics of  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  powders have been studied using X-ray diffraction analysis(XRD) of samples at various heat treatment temperatures and reaction time. The reaction characterization suggested that the phase formation rate is mainly controlled by the particle size of Y211 powders. The activation energy( $\Delta E_a$ ) of Y211 phase formation in this pyrophoric synthesis method was found to be 136.42 kJ/mol compared with 149.46 kJ/mol for that of solid state reaction method. These results data showed that the pyrophoric synthesis method is kinetically more efficient than the solid state reaction method in this  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  system.

**Keywords:** High  $T_c$  superconductor,  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ , Solid state reaction method, Pyrophoric synthesis method, Formation kinetics

## 1. 서 론

최근에는 임계전이온도( $T_c$ )의 상승에 대한 연구보다는 응용을 위한 전략으로 임계전류밀도 향상 및 기계적 특성의 향상을 위한 연구가 중점적으로 이루어지고 있는 실정이며, 특히 높은 임계전류밀도(critical current density;  $J_c$ )를 얻는 것은 고온 초전도체의 응용에 있어서 매우 중요한 부분중의 하나이다. 고온 초전도 박막은 대부분 높은  $J_c$ 를 나타내고 있으나 전형적인 방법에 의해 소결된 bulk 초전도 재료는 상대적으로 매우 낮은  $J_c$ 를 가지고 있다[1].  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  산화물 초전도체의 낮은  $J_c$ 는 초전도 결정내에서 입자와 입자 경계와의 무질서한 배열로 인한 전류 흐름이 입자와 경계와의 일정 흐름에 대한 약한 결합에 의해 기인된다고 보고되고 있다[2].

그리고  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (이하 Y211) 분말은 최근 응용공정에 첨가할 경우 초전도 특성 및 기계적 특성이 향상되는 것으로 보고되고 있으며[3], 이에 따른 Y211의 첨가에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 용융공정 과정에서 Y211 분말을 첨가할 경우 그 분말의 입도 특성에 따라 반응성에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다[5,

6]. 그리고 PMP(Partial Melting Process)와 MTG(Melt Texture Growth) 공정과 같은 새로운 제조기술은 Y211 분말을 일부 첨가시켜 Y계 고온 초전도체의 임계전류밀도가 향상되었으며, 실용적인 응용수준까지 가능하게 되었다[7]. 이와 같이 응용공정에서 미세하고 균일한 고 품질의 Y211 분말의 제조가 중요한 부분중의 하나이지만, Y211 분말의 체계적인 제조방법 및 반응특성에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

Y-Ba-Cu-O계 산화물을 제조할 경우 고상반응법(solid state reaction method, 이하 SRM)은 하소시간이 많이 소요되며, 하소 후 얻은 분말의 균질화 및 미립자화를 위해 하소-분쇄 과정이 반복되는 단점을 지니고 있으며, 기계적인 혼합이므로 균일한 미립자를 얻기 어려우며, 여러 가지 복잡한 공정 때문에 재현성이 좋지 않은 단점이 있다[8]. 그러나 발화합성법(Pyrophoric Synthesis Method, 이하 PSM)은 화학적인 습식 혼합 및 자연발화 반응을 통하여 균일하고, submicron 크기의 미세한 분말을 얻을 수 있으며, 높은 반응성 및 분말제조 공정이 다른 공정에 비하여 단순한 장점을 가지고 있다[9,10]. 따라서 두 공정을 비교 검토함으로써 고온 초전도체의 응용을 위한 우수한 Y211 분말의 제조방법에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다.

그러므로, 본 연구에서는 상기의 응용공정에서 첨가물질로 많이 쓰이고 있는 Y211 분말을 SRM과 PSM을 이용하여 제조하고, 여

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yspark@hlu.hanlyo.ac.kr)

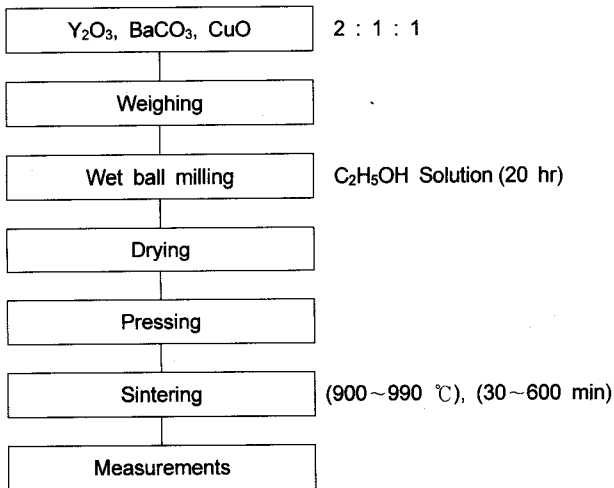


Figure 1. Experimental procedure of Y211 samples by SRM.

러 가지 열처리 시간과 반응온도에 의해 제조된 Y211 시편을 X-선 회절분석을 통하여 두 공정의 정량적인 반응특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 및 측정방법

본 실험에서 사용한 시약은 순도가 모두 99.9%인 Aldrich Chemical Co. 제품의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 및 Showa Co. 제품의 BaCO<sub>3</sub>를 원료물질로 사용하였고, Y211 PSM의 시료를 합성하기 위하여 몰비로 Y:Ba:Cu=2:1:1의 조성이 되도록 각각의 원료물질을 몰비에 따라 칭량하여 1 N의 질산(HNO<sub>3</sub>) 용액에 녹여 완전한 균일상의 푸른색 용액을 얻었다. 이 용액을 chelation시키기 위해 적정 양이온 비에 따라 Malic acid(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)를 첨가한 후, 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 사용하여 pH 7로 중화시켰다. 이 용액을 250 °C에서 약 6시간 동안 가열하여, 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말을 얻었으며, 실험과정은 전에 보고된 바 있다[9]. 그리고 SRM에 의한 Y211 분말은 몰비가 Y:Ba:Cu=2:1:1의 조성이 되도록 각각의 원료물질을 몰비에 따라 칭량한 후, 혼합분말을 슬러지 상태로 하기 위해 에탄올을 첨가하고 지르코니아 불을 이용하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. 습식 혼합 후 슬러지는 건조기에 넣고 완전히 에탄올이 제거될 때까지 건조한 후 사용하였으며, 실험과정은 Figure 1에 나타내었다.

본 실험에서는 두 가지 방법으로 제조한 Y211의 상생성에 따른 반응특성을 비교하기 위하여 각각의 방법에 의해 제조된 분말을 하소하지 않은 상태에서 1 g의 Y211 분말을 칭량하여 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경이 15 mm인 원판의 형태로 성형하였다. SRM과 PSM 시료는 900, 920, 950, 970 °C 및 990 °C의 온도에서 열처리를 하였고, 각각의 온도에서 열처리 시간을 30, 60, 120, 300 및 600 min까지 변화시켜 Y211 시료의 열처리 시간 및 온도에 따른 Y211상의 생성 및 반응 메커니즘을 조사하였고, Figure 2에 반응시간에 따른 열처리 온도의 변화를 나타내었다.

제조된 Y211 소결체의 결정구조 및 생성상을 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray Diffractometer: XRD; Rigaku III/A type)을 하였으며, X선 회절분석은 30 kV, 20 mA에서 CuK<sub>α</sub> target를 사용하였고, scan speed를 5 °/min로 하여 2θ = 10~60°의 구간에서 측정하였으며, X선 회절선으로부터 얻은 데이터는 computer 분석 program을 이용하여 각각의 회절 각 및 회절선의 강도 등을 정량 분석 하였다. 본 실험에서는 외부표준법에 의해 측정된 X-선 회절

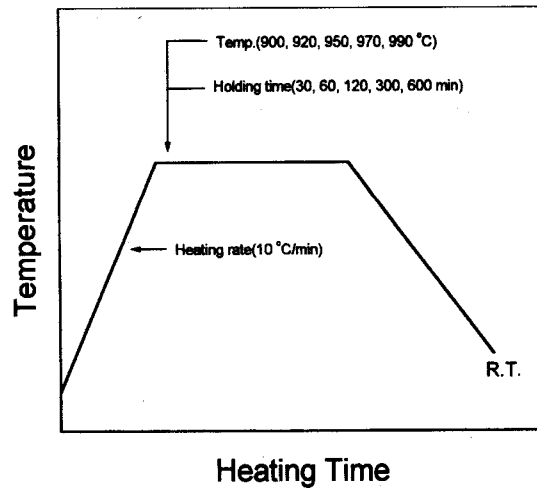


Figure 2. The heat treatment schedule for Y211 samples fabricated with the powders by the SRM and the PSM.

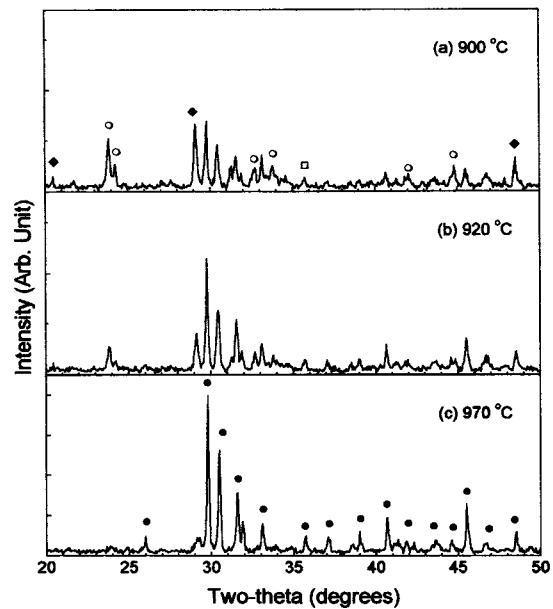


Figure 3. X-ray diffraction patterns of Y211 samples as a function of heating temperature with heating time of 30 min. The sample was fabricated from the powder by SRM(○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

선을 분석하였으며, 이때 X-선 회절분석 조건은 모든 시료에 대하여 동일 조건으로 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Y211 산화물의 소결특성

본 실험에서는 Y211 산화물을 SRM과 PSM에 의해 제조한 분말을 사용하여 앞의 성형조건에서 제조한 시편을 900 °C에서 990 °C까지의 온도범위와 열처리 시간을 30 min에서 600 min까지 변화시켜 Y211 시편의 열처리 시간 및 온도에 따른 Y211상의 생성 및 반응 메커니즘을 조사하였다.

Figure 3과 Figure 4는 SRM에 의해 제조된 Y211 분말을 900, 920 및 970 °C에서 각각 30분과 60분 동안 열처리한 시편의 X-선

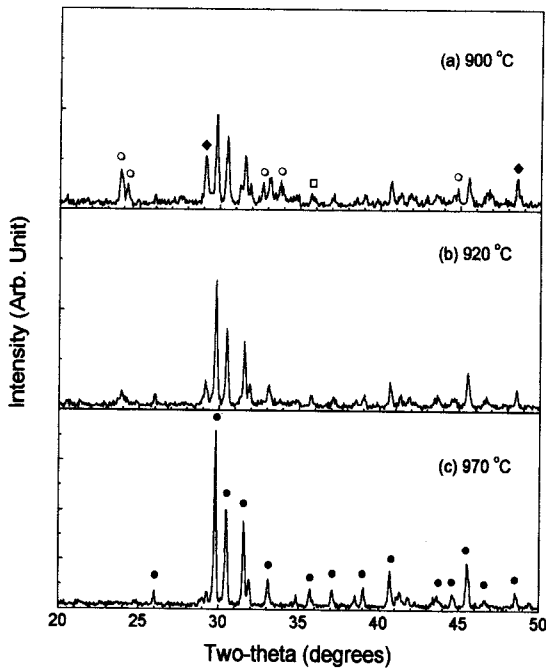


Figure 4. X-ray diffraction patterns of Y211 samples as a function of heating temperature with heating time of 60 min. The sample was fabricated from the powder by SRM (○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

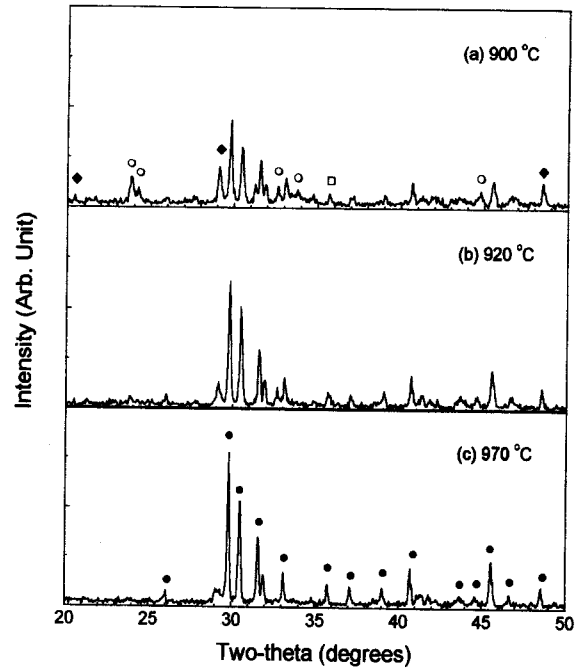


Figure 6. X-ray diffraction patterns of Y211 samples as a function of heating temperature with heating time of 60 min. The sample was fabricated from the powder by PSM (○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

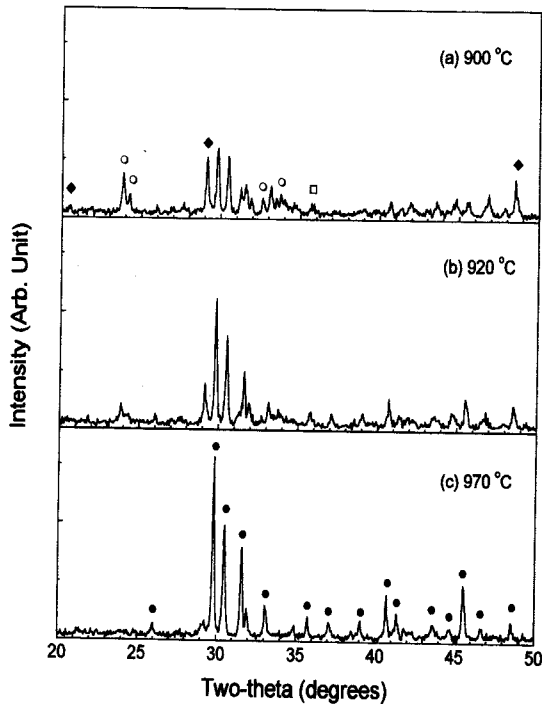


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Y211 samples as a function of heating temperature with heating time of 30 min. The sample was fabricated from the powder by PSM (○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

회절곡선을 나타내었다. 일정한 열처리 시간에서 온도가 증가함에 따라 BaCO<sub>3</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절선의 강도가 사라짐을 알 수 있었다.

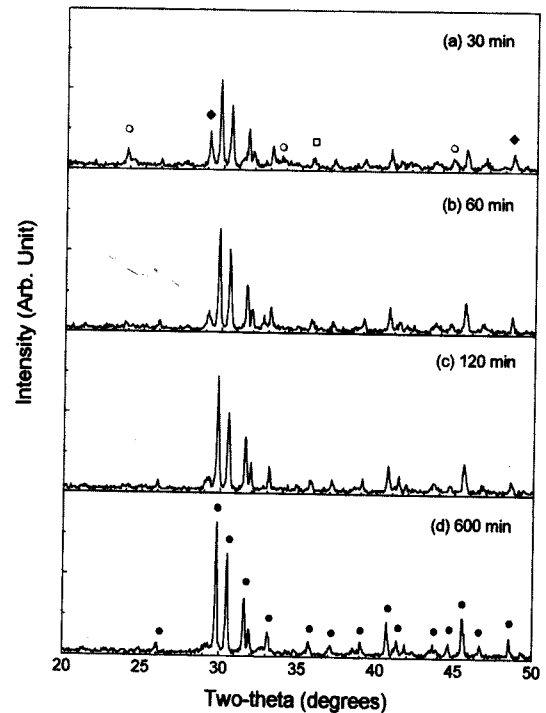


Figure 7. X-ray diffraction patterns of Y211 samples made from the powder by PSM as a function of heating time with the heating temperature of 920 °C (○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

그리고 Figure 5와 Figure 6은 PSM에 의해 제조된 Y211 시료의 X-선 회절선으로 SRM과 유사한 경향을 보였지만, BaCO<sub>3</sub> 및

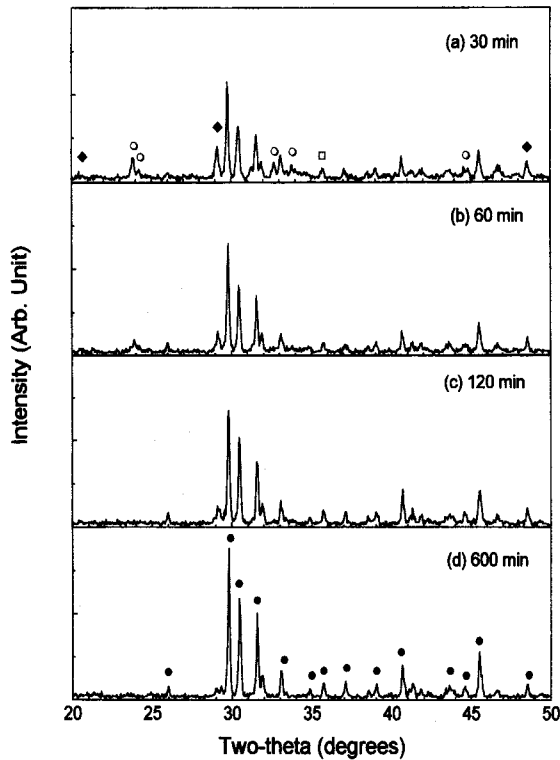


Figure 8. X-ray diffraction patterns of Y211 samples made from the powder by SRM as a function of heating time with the heating temperature of 920 °C (○: BaCO<sub>3</sub>, ◆: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □: CuO, and ●: Y211).

및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 강도가 SRM에 비하여 상대적으로 회절선의 강도가 작게 나타났다.

Figure 7은 PSM으로 제조한 Y211 시편을 920 °C의 온도에서 열처리하여 시간에 따른 X-선 회절곡선을 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 Y211상이 증가하는 반면 BaCO<sub>3</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 원료의 peak가 60 min 이후부터 급격히 감소하는 경향을 보였다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 BaCO<sub>3</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 원료 peak가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 상대적으로 Y211상의 생성률은 증가하였다. 그리고 Figure 8의 SRM 시료에서도 PSM에 의해 제조된 시편의 X-회절곡선은 비슷한 경향을 나타내었다.

Figure 9와 Figure 10은 각각 900 °C와 950 °C에서 열처리 한 Y211 시편의 X-선 회절곡선으로부터 구한 값을 열처리 시간에 따른 강도비의 변화를 나타낸 것이다. X-선 회절곡선으로부터 BaCO<sub>3</sub>의 경우  $2\theta = 23.901(I_{100})$ 의 회절각에서, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우  $2\theta = 29.16(I_{100})$ 의 회절각에서 나타낸 회절강도 값을  $2\theta = 29.825(I_{100})$ 의 회절각에서 Y211 상의 회절강도 값에 대한 비(ratio)를 나타내었다. 각각의 열처리 온도에서 열처리 시간이 증가함에 따라 BaCO<sub>3</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 강도비는 지수함수적으로 감소하였으며, PSM에 의해 제조한 분말이 SRM에 의해 제조된 Y211 상의 생성보다 더 낮은 강도비를 나타내었다. 또한, 반응 초기에는 SRM에 비하여 PSM에 의해 제조한 시편의 Y211상의 강도비가 더 높게 나타났으며, 일정시간 후 발화분말의 강도비가 더 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 원료 peak와의 강도비는 낮은 열처리 시간에서도 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이는 발화합성 분말이 SRM에 의해 제조된 분말보다 더 적은 입도분포를

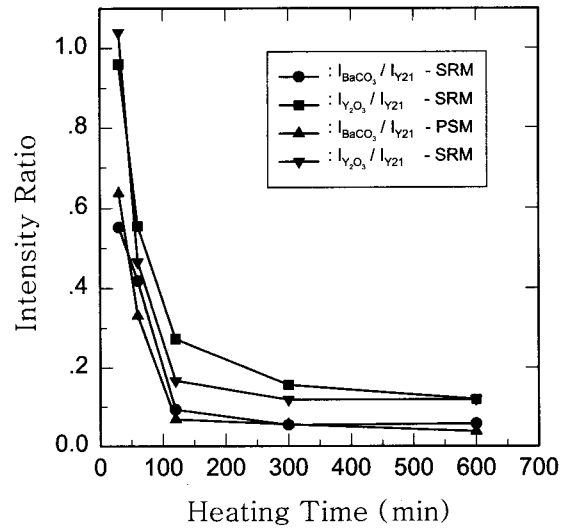


Figure 9. Intensity ratios of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> peaks with respect to the reference peak of Y211 vs. heating time with heating temperature of 900 °C for the Y211 samples fabricated by both methods.

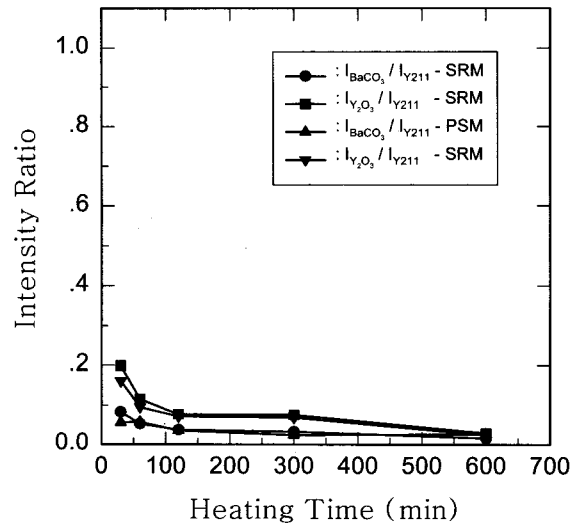


Figure 10. Intensity ratios of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> peaks with respect to the reference peak of Y211 vs. heating time with heating temperature of 950 °C for the Y211 samples fabricated by both the methods.

갖기 때문인 것으로 사료되며, 고온에서 열처리 할 경우 짧은 시간에 Y211상의 생성이 가능하며, 기존의 하소공정 시간의 단축이 가능할 것으로 판단된다.

### 3.2. Y211 산화물의 반응특성

SRM과 PSM에 의해 제조된 Y211 분말을 이용하여 열처리 시간에 따른 여러 온도범위에서의 Y211상의 전환율, 반응속도상수 및 활성화 에너지에 대하여 상기의 X-선 회절곡선으로부터 정량화 하였다.

고체에서의 상전이는 제조한 시료의 물리적인 측정값인 전기저항, 시편의 길이 및 X-선 회절선에 의한 상대적인 회절강도 등과 같은 측정 변수로부터 상의 전환율(conversion ratio)을 계산한다

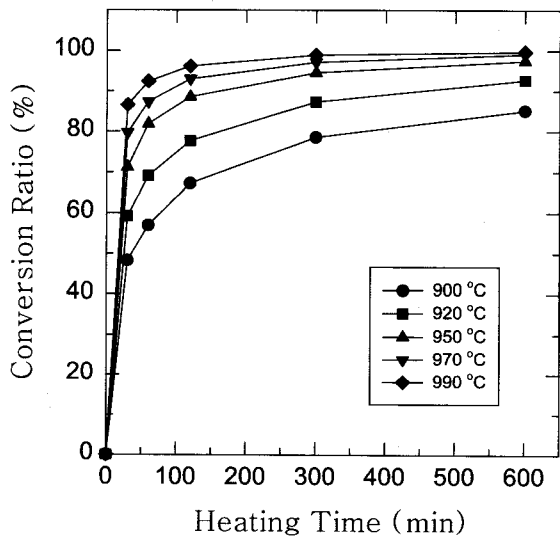


Figure 11. Conversion ratio vs. heat treatment time. The Y211 sample was fabricated with the powder by SRM under various heating temperature.

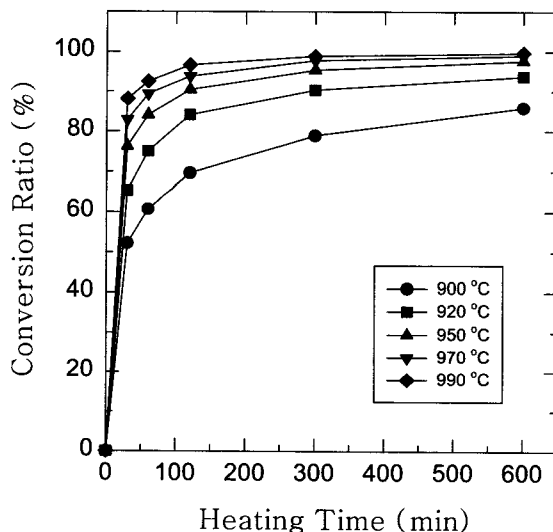


Figure 12. Conversion ratio vs. heat treatment time. The Y211 sample was fabricated with the powder by PSM under various heating temperature.

[11]. Chen 등[12]은 123 초전도체의 상전이에 따른 반응속도를 연구하기 위하여 여러 열처리 온도 및 시간에 따른 시편의 전기저항을 측정하여  $YBa_2Cu_3O_x$  초전도체의 반응속도를 구하였다.

본 실험에서는 X-선 회절곡선으로부터 전화율( $X_{211}$ )의 계산은  $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ 의 회절각에서 나타나는 모든 상들의 회절강도를 구하여 Y211상과 non-Y211상과의 비로부터 구하였다. 그리고 SRM 및 PSM에 의해 제조된 Y211 시료의 반응에 대한 반응속도론적 고찰을 하기 위하여 X-선 회절선으로부터 구한 전화율을 이용하여 아래와 같은 계산과정으로 각각의 시편 제조에 따른 반응특성을 조사하였다.

Y211상의 전화율은 아래와 같은 방법에 의해 구하였고, 여기서  $X_{211}$ 은 Y211상의 전화율이다.

$$X_{211}(\%) = (Y211 \text{ intensity} / \text{Total intensity}) \times 100 \quad (1)$$

Figure 11과 Figure 12는 각각 SRM과 PSM에 의해 제조한 시편을 여러 온도와 열처리 시간에 따른 Y211상의 전화율을 나타내었다. 열처리 온도가 900 °C에서 990 °C로 증가함에 따라 각각의 열처리 시간에서의 전화율은 온도가 높을수록 Y211상으로의 전화율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 일정한 열처리 온도에서 시간이 증가함에 따라 두 시료에서 Y211상의 전화율은 증가하였으나, 그 증가폭은 PSM에 의해 제조한 시편에서 좋은 것을 알 수 있었다. 또한 SRM과 비교해 볼 때 같은 영역에서의 Y211상으로의 전화에 따른 반응이 쉽게 일어남을 알 수 있다. 그러나 970 °C 이상의 열처리 온도에서 SRM과 PSM은 Y211상으로 전화율의 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이것은 낮은 반응온도에서는 Y211상으로의 전화율이 분말의 입자 크기에 의존하며, 고온영역에서는 열처리 온도에 의존하는 것으로 판단된다.

Nava[13]와 Weiss[14] 등은 각각  $V_{7.5}Si_{2.5}$ 와  $Cr_{7.5}Si_{2.5}$ 의 박막 합금에 대한 비결정상에서 결정상으로 상전이 따른 반응속도를 Avrami식을 이용하여 구하였으며, Y211상의 전화율에 대한 결정 성장 속도에 관계되는 식은 아래와 같은 Avrami식 [15]에 따른다.

$$X_{211} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

Y211상의 결정화에 대한 상전이 반응의 활성화에너지( $E_a$ )는 다음

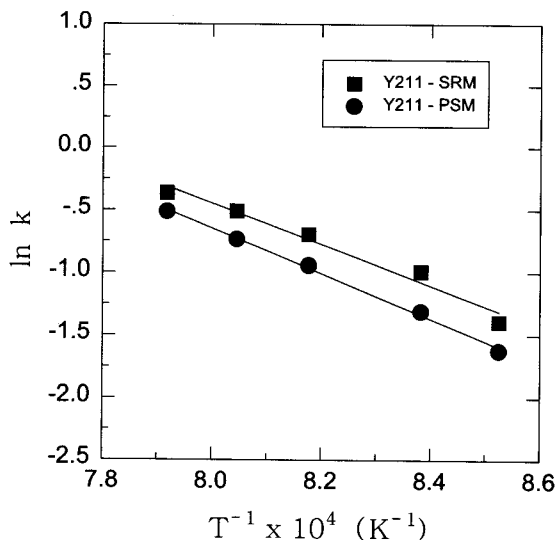


Figure 13. Plot of  $\ln k$  vs.  $1/T$  for Figure 10 and Figure 11. The slope determines the apparent activation energy for crystallization.

의 Arrhenius식으로부터 얻을 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서, A는 빈도인자(frequency factor), R은 기체상수이며, T는 절대온도이다. (3)식의 양변에 자연대수를 취하면,

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

여기에서,  $\ln k$ 를  $1/T$ 에 대하여 그리면 직선이 되며, 그 직선의 기울기로부터 활성화에너지( $E_a$ )를 구할 수 있다.

Figure 13은  $\ln t$ 와  $\ln[-\ln(1-X_{211})]$ 의 직선의 방정식으로부터 구한 절편  $\ln k$ 를 온도의 변화에 따른 반응 특성을 나타내었다. SRM에 의해 제조된 Y211 시편을 여러 온도 및 시간에서 열처리

한 것으로서 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 149.46 kJ/mol을 나타내었고, PSM에 의해 제조된 Y211 시편의 활성화에너지는 136.42 kJ/mol을 얻었다. 이 결과로부터 Y211 산화물의 제조에 대한 반응속도는 열처리 시간 및 온도에 따라 SRM과 PSM을 이용한 분말을 제조할 경우 소결특성을 비교하였을 때, PSM에 의해 제조한 경우 상대적으로 낮은 활성화에너지를 갖는 것을 알 수 있었다. 이것은 고상반응법에 의한  $YBa_2Cu_3O_x$ 의 기계적 분쇄의 경우 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  이상인 반면 발화합성법에 의해 제조한 입자의 크기는 200~300 nm를 갖는 것으로 보고[6]된 것과 같이 Y211 산화물의 상생성에 따른 분말 제조과정에서 기계적인 혼합을 하는 SRM에 비하여 PSM에 의해 제조한 분말의 입자가 작기 때문에 같은 반응 시간과 온도에서 Y211상으로의 전환율이 증가하였고, 낮은 활성화에너지를 갖는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SRM 및 PSM에 의해 제조된 Y211 분말을 열처리 시간(30~600 min)과 열처리 온도(900~990  $^{\circ}\text{C}$ )를 각각 변화시켰을 때의 Y211 산화물의 상생성 및 반응속도론적 고찰을 하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

Y211 산화물의 제조공정에서 Y211 상의 생성은 950  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서는 분말의 입자 크기에 영향을 받고, 970  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서는 열처리 온도에 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 SRM에 의해 Y211 상의 생성에 따른 활성화에너지는 149.46 kJ/mol을 얻었으며, PSM에 제조한 Y211 분말의 Y211 상의 활성화에너지는 136.42 kJ/mol을 얻었다. 그리고 SRM에 비하여 PSM에 의한 Y211 산화물의 제조공정이 더욱 좋은 반응특성을 보였으며, 이로부터 입자 크기의 영향이 가장 큰 변수로 작용하는 것을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. D. Shi, J. G. Chen, M. Xu, A. L. Cornelius, U. Balachandran, and K. C. Goretta, *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 222(1990).
2. J. W. Ekin, A. I. Braginski, A. J. Panson, M. A. Janocko, D. W. Capone, N. J. Zaluzec, B. Flandermeyer, O. F. de Lima, M. Hong, J. Kwo, and S. Liou, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4821(1987).
3. M. Murakama, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe, and K. Kitazawa, *Cryogenics*, **30**, 390(1990).
4. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta, and T. Li, *Physica C*, **176**, 203(1991).
5. S. Jin, and J. E. Graebner, *Materials and Engineering*, **B7**, 243(1991).
6. M. A. Rodriguez, B. J. Chen and R. L. Snyder, *Physica C*, **195**, 185(1992).
7. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, and H. D. Keith, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2074(1991).
8. G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du, and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B35**, 8782(1987).
9. J. S. Park, Y. S. Kim, S. W. Yang, C. Y. Kim, and H. S. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 165(1998).
10. D. Bhattacharya, L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Sen, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2145(1990).
11. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. Chap. 12, Pergamon Press, Oxford (1981).
12. Y. X. Chen, J. Zhang, and Z. Wu, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 427(1992).
13. F. Nava, B. Z. Weiss, K. N. Tu, D. A. Smith, and P. A. Psaras, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2445(1986).
14. B. Z. Weiss, K. N. Tu, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **34**, 1491(1986).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939).