

Mechanical Alloying and Combined Process of *in-situ* and *ex-situ* to Fabricate the *ex-situ* C-doped MgB₂ Wire

Soo Min Hwang^a, Chang Min Lee^a, Jun Hyung Lim^a, Jun Hyuk Choi^a, Jin Hyun Park^a,
Jinho Joo^{*,a}, Byung-Hyuk Jun^b, Chan-Joong Kim^b

^a School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyeonggi, Korea

^b Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

(Received 3 March 2009; revised 27 March 2009; accepted 31 March 2009)

기계적 합금화 및 *in-situ*와 *ex-situ*의 혼합공정을 통한 C 도핑된 *ex-situ* MgB₂ 선재 제조

황수민^a, 이창민^a, 임준형^a, 최준혁^a, 박진현^a, 주진호^{*,a}, 전병혁^b, 김찬중^b

Abstract

We successfully fabricated C-doped *ex-situ* MgB₂ wires using two different methods such as mechanical alloying (MA) and combined process (CP) of *in-situ* and *ex-situ*. In the MA, the precursor powder was prepared with a mixture of MgB₂ and 1 at% C powders by planetary ball milling for 0-100 h. In the CP, on the other hand, C-doped MgB₂ powder was prepared with Mg, B, and C powders by *in-situ* process via compaction, sintering, and crushing. The powders prepared by two methods were loaded into Fe tube and then the assemblages were drawn by a conventional powder-in-tube technique.

The MA treatment of C-added MgB₂ decreased the particles/grains size and resulted in C-doping into MgB₂ after sintering, improving the critical current density (J_c) in high external magnetic field. For the C-doped MgB₂ wire by MA for 25 h, the J_c was 4.1×10^3 A/cm² at 5 K and 6.4 T, which was 5.9 times higher than that of pure and untreated MgB₂ wire. The CP also provided C-doping into MgB₂ and improved the J_c in high magnetic field; the C-doped MgB₂ wire fabricated by CP exhibited a J_c being 2.3 times higher than that of the *ex-situ* wire used commercial MgB₂ powder at 5 K and 6.0 T (2.7×10^3 A/cm² vs. 1.2×10^3 A/cm²).

Keywords : Critical current density, Ex-situ, In-situ, Mechanical alloying, MgB₂

I. Introduction

MgB₂는 2001년 초전도성의 발견 이후 [1], 상

*Corresponding author. Fax: +82-32-299-4749

e-mail : jinho@skku.edu

대적으로 높은 임계온도(T_c), 큰 결맞음길이 (coherence length) 및 낮은 자장 이방성을 가지며, 제조가 용이하고, 그 비용이 저렴한 장점으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 특히, 39 K의 임계온도로 인해 액체수소($T_b \sim 20.13$ K)를 사용한 냉각시스템에서의 운용이 가능하다는 점에서 NMR, MRI magnet에 응용되는 기존의 Nb계 저온 초전도체를 대체할 수 있는 물질로 여겨지고 있다 [2]. 그러나 현실적으로 Nb계 초전도체에 비해 자장 하에서의 임계전류밀도(J_c) 및 상부 임계자장(H_{c2})이 낮아 이에 대한 개선이 필요한 실정이다. 이러한 특성들을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되었는데, 초기 원료물질에 대해 이종원소 첨가[3, 4], 화학적 처리 [5], 기계적인 밀링 공정 [6] 등을 실시하거나, 상 형성 및 소결 열처리 시 개선된 열처리 공정 [7] 등을 적용하고 있다.

MgB₂ 선재는 일반적으로 PIT(powder-in-tube)법으로 제조되는데, 사용된 초기 원료물질에 따라 in-situ 또는 ex-situ 공정으로 나뉜다. In-situ는 반응하지 않은 Mg와 B 분말을 사용하는 반면, ex-situ는 기 형성된 MgB₂ 분말을 사용한다. 전자의 경우는 상대적으로 열처리 온도가 낮고 이종원소의 도핑(doping)이 용이하나, 열처리 시 발생하는 Kirkendall 효과에 의해 코어 밀도(core density)가 낮다. 반면에 후자의 경우는 기 형성된 MgB₂ 분말을 사용하므로 상대적으로 코어 밀도가 높고 피복재(sheath)와의 반응성이 적으며, 선재의 전 영역에 걸쳐 균일한 특성을 가지므로 응용관점에서 보았을 때, 보다 유리한 특징들을 가진다 [8]. 그러나 in-situ로 제조된 경우에 비해 결정립 간의 연결성(grain connectivity) 부족으로 인해 상대적으로 낮은 임계전류특성을 보이며, 이종원소의 도핑이 효과적이지 못하여 자장 하에서의 자속 고정 힘(flux pinning force)도 낮다 [9].

따라서 두 공정의 장점들을 최대한 이용하기 위해서는 이종원소가 도핑된 MgB₂ 분말의 제조가 요구된다. 본 연구에서는 다음의 두 가지 방법을 통해 효과적인 도핑물질로 알려져 있는 C [10]이 도핑된 ex-situ의 MgB₂ 선재를 제조하였다. 하나는 분말에 고 에너지를 가하는 기계적 합금화 (mechanical alloying, MA) 공정을 적용하여 기 형

성된(ex-situ) MgB₂ 내에 C이 도핑된 선재를 제조하였다. MA는 고 에너지를 이용하여 입자 또는 결정립의 크기를 감소시키고, 비정질 상태를 유발하거나 원료물질들을 합금화 하는데 유용한 공정으로 [11], 최근 in-situ 또는 ex-situ 공정으로 MgB₂ 벌크 및 테잎의 제조 시 적용되고 있다 [8], [12]. 다른 하나는 in-situ 공정으로 준비한 C이 도핑된 MgB₂ 분말을 사용하여 ex-situ의 MgB₂ 선재를 제조하였다. 이러한 in-situ 및 ex-situ의 혼합공정을 이용하여 C 도핑된 MgB₂ 테잎을 제조한 연구가 보고된 바 있으나, 분말 준비 시 형성된 MgO에 의해 $J_c(B)$ 특성이 오히려 저하된 것으로 보고되었다 [5].

II. Experimental details

실험절차는 공통적으로 C이 혼합된 또는 도핑된 MgB₂ 분말의 준비, PIT법을 이용한 ex-situ MgB₂ 선재 제조, 상(phase) 분석 및 임계특성 분석을 하는 순서로 이루어졌다. 먼저 PIT 공정을 위한 분말의 준비 단계에서는 다음의 두 가지 방법이 적용되었다.

- (1) 99 at% MgB₂ 분말(Alfa-Aesar, 325 mesh, 99 %)과 1 at% 나노크기의 C 분말(HIBLACK[®] 50L, 5~30 nm, 99 %)의 혼합분말과 5 mm 및 10 mm 직경의 WC 볼들을 Ar 분위기에서 밀링 jar에 넣고, 유성형 볼밀링(planetary ball milling)을 이용하여 MA 처리하였다. MA 공정은 0, 25, 100시간 동안 행하였으며 제조된 분말은 각각 C0, C25, C100으로 명명하였다(C는 carbon이 혼합됨을 의미하며, C0는 유성형 볼밀링이 아닌 일반적인 볼밀링 공정을 통해 준비함). 분말 대비 볼 질량비는 1:20이었으며, 밀링 시 회전 속도는 175 rpm이었다. 기계적 합금화 공정의 효과를 비교분석하기 위해 순수한 MgB₂ 분말에 대해 상기의 조건으로 MA 처리(0, 25, 100시간)하였으며 이 분말들을 각각 P0, P25, P100으로 명명하였다(P는 pristine/pure MgB₂를 의미하며, P0는 MA처리하지 않은 Alfa-Aesar사의 분말을 의미함).

(2) Mg(Tangshan, 325 mesh, 99 %), B(Tangshan, 4~6 μm , 95 %) 및 나노크기의 C(상기와 동일) 분말들을 $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ 의 $x=0$ 및 $x=0.01$ 의 조성으로 각각 준비하여 일반적인 볼밀링 공정을 통해 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합분말들에 대해 200 MPa의 냉간 정수압(cold isostatic pressing)을 적용하여 성형체를 제조한 후, 900 °C에서 1시간 동안 Ar 분위기의 관상로 내에서 소결처리하였다. 상기 소결체들을 분쇄(crushing)하고 200 mesh 표준체를 이용하여 미세한 MgB_2 분말을 준비하였으며, 이 분말들을 각각 CP-0, CP-0.01로 명명하였다(CP는 combined process, 0과 0.01은 carbon의 함유량을 의미함). 또한, 이러한 공정효과를 비교하기 위해 상기한 P0 분말을 사용하였다.

상기의 방법들로 준비된 ex-situ의 MgB_2 분말들을 각각 Fe 튜브(외경: 8 mm, 내경: 5 mm)에 장입한 후, 스웨이징(swaging) 및 인발(drawing) 공정을 반복하여 최종 직경 1.4 mm의 선재를 제조하였다. 소결공정은 1000 °C에서 1시간 동안 Ar 분위기의 관상로 내에서 수행하였다. MgB_2 선재 코어에 대한 상 분석 및 이상 존재여부를 확인하기 위해 Cu K α 복사를 이용하여 X-선 회절분석(D8 Discover, Bruker AXS)을 하였으며, 격자상수를 계산하기 위해 리트벨트법(Rietveld method)을 바탕으로 한 EVA[®] 프로그램을 이용하였다. 임계전류 밀도(J_c)는 MPMS(magnetic properties measurement system)를 이용하여 0~6.5 T의 자장 하에서 5 K 및 20 K에서의 자화(magnetization) 곡선을 측정한 후 Bean's model을 적용하여 계산하였다. 자화곡선은 MgB_2 초전도 심(core)을 손상시키지 않기 위해 피복재를 제거하지 않은 상태로 측정하였으며 초전도 심의 크기(반지름; $r = 0.049$ cm, 길이; $l = 0.3$ cm)를 현미경으로 측정하여 식($J_c = 3\Delta M/2r$, $\Delta M = 10m/\pi r^2 l$, m ; 자기모멘트)에 대입하였다. 또한 20 mT하에서 온도증가에 따른 자화곡선을 측정하여 완전 반자성신호의 10%일 때의 온도를 임계온도(T_c)로 정하였다.

III. Results and discussion

III-I. 기계적 합금화 공정(MA)을 이용한 C 도핑된 ex-situ MgB_2 선재 제조

Fig. 1은 0~100시간 동안 MA 처리된 순수한 MgB_2 분말과 MgB_2 와 C의 혼합분말들로 제조된 MgB_2 선재 코어에 대한 X-선 회절도형을 나타낸다. 모든 시편들은 MgB_2 의 주상(primary phase)과 소량의 MgB_4 및 MgO 의 이상(secondary phase)을 보였으며, 완전히 제거되지 않은 피복재 물질에 의해 Fe가 관찰되었다. MgB_4 및 MgO 와 같은 이상들은 1000 °C에서의 열처리 동안 MgB_2 가 부분적으로 분해(decomposition)되어 형성된 것으로 사료된다 [13]. P25, C25, P100 및 C100의 경우, 상대적으로 P0와 C0에 비해 MgO 의 분율이 큰 것으로 관찰되는데, 이는 고 에너지의 MA 공정 동안 밀링 jar내에 잔류되어 있는 O와의 반응에 의해 형성된 것으로 여겨진다.

회절도형의 반가폭(FWHM)이 MA 공정에 의해 증가된 것이 관찰되었는데, Table 1에 각 시편들에 대한 (110) 및 (002) peak의 반가폭을 나타내었다. MA 처리하지 않은 시편(P0, C0)에서 C의 첨가는 반가폭의 변화에 거의 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. MA 공정의 시간이 증가함에 따라 반가폭이 증가하는 경향이 나타나며, 이는 MA 공정이 MgB_2 의 결정성 또는 결정립의 크기를 감소시

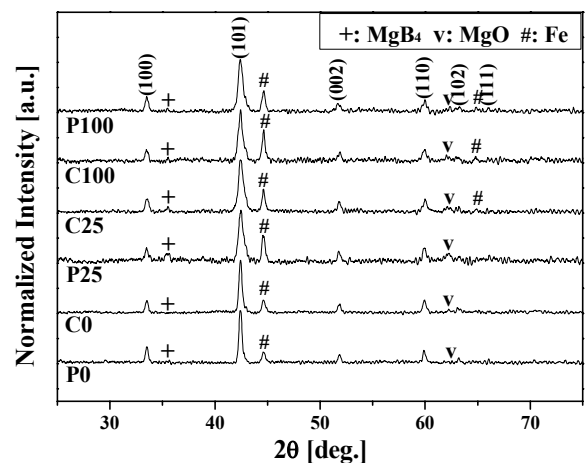


Fig. 1. XRD patterns of the MgB_2 wire cores after sintering.

Table 1. Processing conditions, structural and critical properties of all the samples.

Sample	Processing conditions	FWHM [°]		Lattice constant [Å]		T_c [K]	ΔT_c [K]
		(110)	(002)	a-axis	c-axis		
P0	Pure/ MA for 0h	0.34	0.36	3.085	3.524	38.0	2.9
C0	1at% C/MA for 0h	0.36	0.36	3.085	3.522	37.6	5.8
P25	Pure/MA for 25h	0.40	0.38	3.085	3.527	36.3	4.7
C25	1at% C/MA for 25h	0.46	0.36	3.082	3.528	35.2	7.1
P100	Pure/MA for 100h	0.48	0.50	3.087	3.526	35.2	7.8
C100	1at% C/MA for 100h	0.62	0.50	3.081	3.532	34.3	9.5

키는 것으로 판단된다 [14]. 그리고 C이 첨가된 시편들은 동일한 시간으로 MA 처리한 P-series 시편들에 비해 (002)의 반가폭은 변하지 않는 반면, (110)의 반가폭은 증가한 것을 알 수 있었다.

고 에너지의 MA 공정을 통한 ex-situ MgB_2 선재에서 C 도핑 정도를 확인하기 위해 격자상수를 비교해 보았다. Table 1에 나타난 바와 같이, C이 첨가되지 않은 시편에서는 MA 처리로 인해 a축 및 c축의 격자상수가 거의 변화하지 않거나 조금 증가하였으나, C이 첨가된 시편들의 경우에는 공정시간이 증가함에 따라 a축이 감소하고 c축은 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 MgB_2 내의 B 자리에 C이 치환될 경우, a축은 수축하고, c축은 거의 변화 없거나 [15] 다소 팽창하는 [16] 경향을 보인다. 그러므로 관찰된 격자상수의 변화로부터 MA 공정과 열처리 공정에 의해 C의 도핑이 효과적으로 일어난 것으로 판단된다. Senkowicz et al.[17]이 제시한 관계식을 바탕으로 C 도핑 정도를 계산해 본 결과, C25 및 C100의 경우, $MgB_{2-x}C_x$ 조성에서 각각 $x=0.012$ 및 $x=0.020$ 인 것으로 확인되었다.

Fig. 2는 MgB_2 선재에 대한 MPMS(magnetic properties measurement system) 측정결과를 보여준다. Fig. 2(a) 및 Table 1에서 볼 수 있듯이, C의 첨가 및 MA 처리는 각각 임계온도(T_c)를 감소시켰으며, 임계온도의 천이폭(ΔT_c ; onset 10%~90%)을 증가시켰다. 이러한 변화는 C 첨가 및 MA 처리에 의한 격자변형(lattice distortion)과 초전도 상분율의 감소 때문인 것으로 사료된다 [18]. 특히, MA 공정시간이 증가할수록 이러한 경향은 더욱 두드러진다.

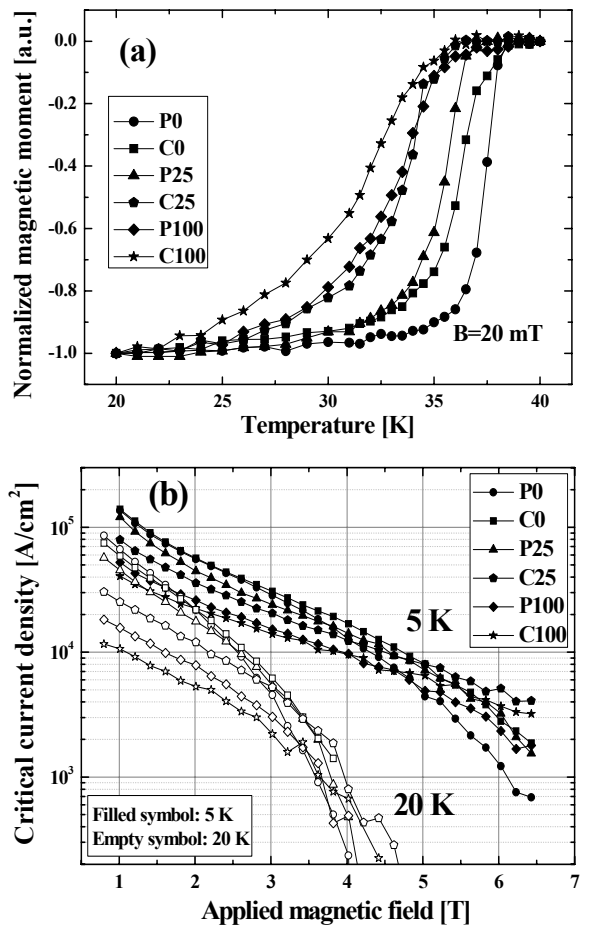


Fig. 2. (a) Temperature dependence of magnetic moment and (b) field dependence of J_c for the MgB_2 wires.

Fig. 2(b)는 5 K 및 20 K에서의 외부자장에 대한 임계전류밀도(J_c)의 의존성을 보여준다. 5 K에서 C0은 P0에 비해 자장 하에서의 J_c 값이 향상되었

으며, 외부자장 증가에 따른 J_c 감소율, 즉 의존성 또한 감소한 것으로 확인되었다. 이는 일반적인 불밀링 처리에 의해 나노크기(5~30 nm)의 C 입자들이 MgB_2 시편 내에 균일하게 분포하여 자장 하에서 자속 고정중심(flux pinning centers)으로 작용한 것으로 추측된다 [19]. MA 공정시간이 증가함에 따라 J_c 의 자장 의존성이 감소하였다. 즉, 5 K에서 P25의 경우 P0 곡선과 3.8 T에서 교차하며 6.4 T에서 $1.6 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 을 보여 P0($6.9 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$)에 비해 약 2.3배 높다. P100의 경우는 P25에 비해 1~6.2 T의 범위에서 낮은 J_c 값을 보이나, 6.4 T에서 $1.8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 로 역전하였다.

C이 첨가되고 MA 처리된 시편들(C25 및 C100)의 경우에는 P25 및 P100에 비해 외부 자장에 대한 J_c 의 의존성이 더욱 감소하였다. 5 K에서 C25는 P25 곡선과 4 T에서 교차하며 6.4 T에서 $4.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 을, C100은 P100 곡선과 4.6 T에서 교차하며 6.4 T에서 $3.2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 을 가져 P0에 비해 각각 5.9배 및 4.6배 높은 J_c 값을 보였다. 이러한 J_c 거동은 MA 공정에 의한 결정립 크기 감소, 격자변형 및 C 도핑의 혼합된 효과에 의해 자장 하에서의 자속 고정힘이 향상된 것으로 사료된다. 20 K에서도 5 K에서와 유사한 J_c 의존성을 보였다. 따라서, ex-situ MgB_2 분말에 대한 C의 첨가 및 MA 공정은 고 자장 하에서의 J_c 특성 향상에 효과적임을 알 수 있다.

III-II. In-situ 및 ex-situ의 혼합공정을 통한 C 도핑된 MgB_2 선재 제조

Fig. 3은 in-situ 공정을 통해 준비된 순수한 MgB_2 (CP-0) 분말 및 C 도핑된 MgB_2 (CP-0.01) 분말과 Alfa-Aesar사의 MgB_2 분말(P0)을 사용하여 제조된 MgB_2 선재 코어에 대한 X-선 회절분석 결과를 보여준다. 모든 시편들은 주상으로 MgB_2 상을 가지며, 이상으로 소량의 MgB_4 , MgO, Fe를 보였다. CP-0와 CP-0.01이 P0에 비해 상대적으로 MgO의 분율이 큰 것으로 관찰되었는데, 분말들에 대한 X-선 회절분석 결과, in-situ 공정을 통해 준비된 MgB_2 분말(CP-0, CP-0.01)이 Alfa-Aesar사의 MgB_2 분말(P0)에 비해 상대적으로 많은 MgO가 존재한 것으로 확인되었다. 이러한 MgO 형성

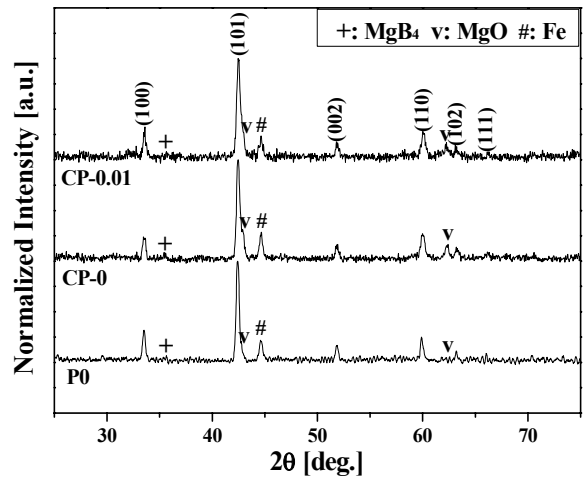


Fig. 3. XRD patterns of the MgB_2 wire cores after sintering.

은 in-situ 공정을 통한 MgB_2 상 형성 시 일반적으로 소량 발생하는 것으로 보고되어 있다. 또한, MgO는 MgB_2 내에서 초전류의 흐름을 방해하는 한편, 약 5~6 nm 크기를 가지며 고르게 분포할 경우, 자장 하에서 자속 고정중심으로 작용하는 것으로 알려져 있다 [20].

각 선재 코어에 대한 격자상수의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. P0과 CP-0 간에 a축 및 c축의 격자상수는 거의 차이가 없었으나, CP-0.01의 경우, a축 격자상수는 감소하고 c축 격자상수는 증가한 경향을 보였다. Part I에서 기술한 바와 같이, 이러한 경향은 MgB_2 내 B자리에의 C 치환 때문인 것으로 판단된다. (110) peak의 반가폭은 CP-0와 CP-0.01의 경우 각각 0.50° , 0.54° 로써 P0(0.34°)보다 큰 값을 나타내었다. 분말에 대한 입도분포 분석결과, P0, CP-0 및 CP-0.01 분말들이 각각 평균 $88.91 \mu\text{m}$, $25.72 \mu\text{m}$ 및 $20.55 \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 것으로 확인되었으며, 이러한 결과는 CP-0와 CP-0.01 분말 준비 시 분말의 분쇄작업에 의한 것으로 사료된다. 소결 초기에 급격한 결정립 성장이나 비정상적인 결정립 성장 (abnormal grain growth) 등이 발생하지 않았다면 CP-0와 CP-0.01 선재의 결정립 크기가 P0 선재에 비해 상대적으로 작을 것으로 추측되며 향후 결정립의 크기를 명확하게 관찰하기 위한 TEM 연구가 요구된다.

Fig. 5는 MgB_2 선재에 대한 MPMS 측정결과를

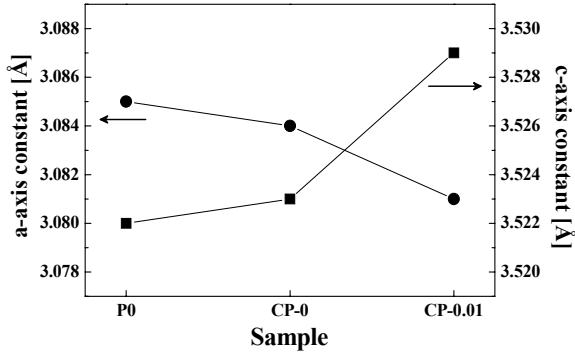


Fig. 4. Changes of lattice constants of the samples.

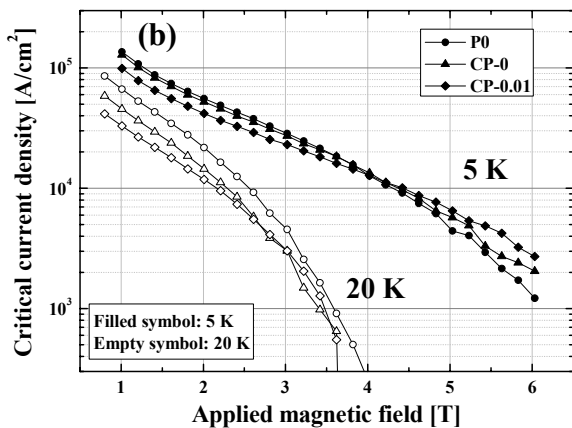
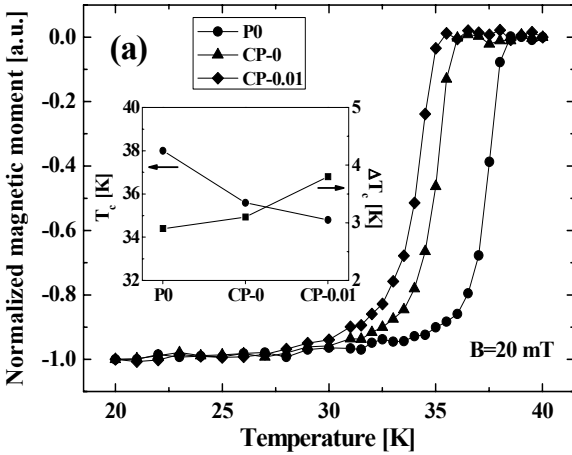


Fig. 5. MPMS results showing (a) T_c and (b) J_c of the MgB_2 wires.

나타낸다. Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이, P0, CP-0 및 CP-0.01는 각각 38.0 K, 35.6 K 및 34.8 K의 T_c

를 보였으며, ΔT_c 는 각각 2.9 K, 3.1 K 및 3.8 K로 확인되었다. 이러한 결과는 앞서 기술한 바와 같이, 결정립 크기 및 C 도핑 정도의 차이에서 기인된 것으로 사료된다.

5 K 및 20 K에서의 외부자장에 대한 J_c 의존성을 Fig. 5(b)에 나타내었다. 5 K에서 P0와 CP-0은 자장 하에서 유사한 J_c 거동을 보였으나, 4 T 이상에서 CP-0이 조금 더 높은 값을 나타내었다. 이는 XRD 분석에서 언급한 바와 같이 결정립 크기 또는 MgO 분율 차이에 따른 자장 하에서의 자속 고정힘 차이 때문인 것으로 판단된다. CP-0.01은 이러한 효과와 더불어 C 도핑에 의한 격자변형의 증가로 자장 하에서의 자속 고정힘이 증가함에 따라 J_c 의 의존성이 더욱 감소된 것으로 보여진다. 5 K, 6.0 T에서 CP-0.01의 J_c 는 2.7×10^3 A/cm²로 P0의 J_c (1.2×10^3 A/cm²)보다 약 2.3배 높았다. 이러한 in-situ 및 ex-situ의 혼합 공정으로 제조된 C 이 도핑된 MgB_2 선재는 C 도핑 함량을 조절하거나 PIT 공정 시 Mg 분말의 첨가를 통해 결정립 간의 연결성을 증가시킨다면 [21] 고 자장 하에서의 J_c 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

IV. Conclusions

본 연구에서는 다음의 두 가지 방법을 통해 C 도핑된 ex-situ의 MgB_2 선재를 제조하였고, 각 공정변수에 따른 X-선 회절분석 결과와 임계특성의 변화를 평가하였다. 먼저, 기 형성된 MgB_2 와 C의 혼합분말에 대한 MA 처리 및 소결 공정은 MgB_2 내의 C 도핑에 의한 격자변형을 유발하고 결정립의 크기를 감소시켰다. 이에 따라 T_c 는 감소하고 ΔT_c 는 증가하였으나, 외부자장에 대한 J_c 의존성이 감소하여 고 자장 하에서의 J_c 는 향상되었다. 5 K 및 6.4 T에서 C25는 P0(6.9×10^2 A/cm²)에 비해 약 5.9배 높은 4.1×10^3 A/cm²의 J_c 를 보였다.

다음으로, in-situ 및 ex-situ의 혼합공정은 MgB_2 격자 내에 C를 원활하게 도핑시켰으나, MgO의 분율 증가를 가져왔다. 이에 따라 T_c 는 저하되고 ΔT_c 는 증가하였으나, 외부자장에 대한 J_c 의존성

이 감소되어 고 자장 하에서 높은 J_c 를 나타내었다. CP-0.01의 경우, 5 K 및 6.0 T에서 2.7×10^3 A/cm²의 J_c 를 보였으며, 이는 P0 (1.2×10^3 A/cm²)에 비해 약 2.3배 높았다.

Acknowledgments

This research was supported by a grant (R-2006-1-248) from Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning (ETEP), Republic of Korea

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diaboride," *Nature*, 410, 63-64 (2001).
- [2] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita, "Review of the superconducting properties of MgB₂," *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 115-146 (2001).
- [3] P. Kováč *et al.*, "Improvement of the current carrying capability of *ex situ* MgB₂ wires by normal particle additions," *Supercond. Sci. Technol.*, 17, 1225-1230 (2004).
- [4] P. Kováč *et al.*, "Transport current improvements of *in situ* MgB₂ tapes by the addition of carbon nanotubes, silicon carbide or graphite," *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 105-111 (2007).
- [5] H. Fujii, K. Togano and K. Ozawa, "Grain coupling and critical current density in Fe-sheathed carbon-substituted MgB₂ tapes fabricated through an *ex situ* process using chemically treated powder," *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 095018 (2008).
- [6] M. Herrmann *et al.*, "The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting properties of mechanically alloyed MgB₂," *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 1108-1114 (2007).
- [7] M. Maeda *et al.*, "Fabrication of highly dense MgB₂ bulk at ambient pressure," *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 032004 (2008).
- [8] Valeria Braccini *et al.*, "Improvement of Magnetic Field Behavior of *Ex-Situ* Processed Magnesium Diboride Tapes," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 17, 2766-2769 (2007)
- [9] HongLi Suo *et al.*, "Large transport critical currents in dense Fe- and Ni-clad MgB₂ superconducting tapes," *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3116-3118 (2001).
- [10] W. K. Yeoh and S. X. Dou, "Enhancement of H_{c2} and J_c by carbon-based chemical doping," *Physica C*, 456, 170-179 (2007).
- [11] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, 46, 1-184 (2001).
- [12] W Häbler *et al.*, "MgB₂ bulk and tapes prepared by mechanical alloying: influence of the boron precursor powder," *Supercond. Sci. Technol.*, 19, 512-520 (2006).
- [13] P Lezza, R Gladyshevskii, H L Suo and R Flükiger, "Quantitative study of the inhomogeneous distribution of phases in Fe-sheathed *ex situ* MgB₂ tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, 18, 753-757 (2005).
- [14] X. Xu *et al.*, "Phase transformation and superconducting properties of MgB₂ using ball-milled low purity boron," *J. Appl. Phys.*, 103, 023912 (2008).
- [15] T. Takenobu, T. Ito, Dam Hieu Chi, K. Prassides and Y. Iwasa, "Intralayer carbon substitution in the MgB₂ superconductor," *Phys. Rev. B*, 64, 134513 (2001).
- [16] V.P.S. Awana *et al.*, "Role of carbon in enhancing the performance of MgB₂ superconductor," *Physica C*, 467, 67-72 (2007).
- [17] B. J. Senkowicz *et al.*, "Improved upper critical field in bulk-form magnesium diboride by mechanical alloying with carbon," *Appl. Phys. Lett.*, 86, 202502 (2005).
- [18] B. J. Senkowicz *et al.*, "Understanding the route to high critical current density in mechanically alloyed Mg(B_{1-x}C_x)₂," *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 650-657 (2007).
- [19] S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, P. Munroe, S.X. Dou, "Effect of nano-carbon particle doping on the flux pinning properties of MgB₂ superconductor," *Physica C*, 390, 185-190 (2003).

- [20] J. H. Kim, S. X. Dou, D.Q. Shi, M. Rindfleisch and Tomsic, "Study of MgO formation and structural defects in *in situ* processed MgB₂/Fe wires," Supercond. Sci. Technol., 20, 1026-1031 (2007).
- [21] S. K. Chen, Z. Lockman, M. Wei, B. A. Glowacki, and J. L. MacManus-Driscoll, "Improved current densities in MgB₂ by liquid-assisted sintering," Appl. Phys. Lett., 86, 242501 (2005).