

(알니코, 사마리움-코발트) 본드자석의 제조 및 자기적 특성연구

김정식^{1,a}

¹ 서울시립대학교 신소재공학과

Fabrication of the (Alnico, Sm-Co) Bonded Magnet and its Magnetic Properties

Jung-Sik Kim^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received October 4, 2010; Revised November 9, 2010; Accepted November 16, 2010)

Abstract: In this study the (Alnico, Sm-Co) bonded magnets were fabricated by mixing the Sm-Co added alnico alloy powders with epoxy resin and binder, appropriately. Also, the hybrid ring magnets of (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite were fabricated by coupling the Sr-ferrite composite layer with an (Alnico, Sm-Co) magnet. The magnetic properties of (Alnico, Sm-Co) ring magnets were varied with the amount of Sm-Co powders. The addition of Sm-Co powders increased a remanent induction(B_r) and coercive force(B_{Hc}), while decreasing a surface flux density and repulsive distance. The surface flux density and repulsive distance for the (Alnico, Sm-Co) ring magnet increased with a magnetizing voltage up to about 160 V and reached an apparent saturation point. Also, the measurements of temperature and moisture characteristics showed that the surface flux densities of N-S poles and repulsive distance decreased a little within 4% after 10 days passed.

Keywords: Alnico alloy, Sm-Co alloy, Bonded magnet, Magnetic properties, Magnetic materials processing

1. 서 론

알니코 (Alnico) 합금은 높은 최대자기에너지적 ($(BH)_{max}$) 값과 잔류자속밀도 (B_r) 값을 나타내고 온도에 대한 특성이 뛰어나기 때문에 정밀도가 요구되는 전자기 부품이나 측정기기 등에 다양하게 응용되고 있다. 특히, 온도에 대한 안정성이 매우 높고 자기회로에 안에서 착자가 가능하며 등방성 알니코 합금의 경우, 다극 착자가 가능하기 때문에 적산전력계와 같은 정밀계측기기의 마그네트 베어링 (magnetic bearing)으로서 사용된다 [1]. 그러나, 알니코 자석은 자기적 특

성 중에서 보자력 (H_c)이 적기 때문에 적산 전력계에 그대로 적용될 경우, 시간의 변화에 따라 자기적 특성의 변화가 일어날 수 있는 문제가 있다. 이러한 문제를 제거하거나 최소화할 수 있는 방법으로서 보자력이 우수한 Sr-페라이트 (ferrite) 분말을 적당히 혼합하여 복합자석으로 만들거나, 혹은 알니코 복합자석 위에 Sr-페라이트 복합자석을 적층하여 이중형 복합자석으로 제조하는 방법이 필요하다.

알니코 자성재료는 Al, Ni, Co, Fe를 주성분으로 하고 소량의 Cu, Ti 이 첨가된 합금으로서 1932년 일본의 미시마 (Mishima)에 의해서 발견되었다 [2,3]. 그 후, 자기적 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되었고, 성분과 제조공정에 따라 알니코 2

a. Corresponding Author; jskim@uos.ac.kr

~9로 분류되는 상용화된 제품들이 다양하게 개발되었다 [4]. 특히, 자기장 중에 열처리를 함으로써 기존 알니코 2보다 자기적 특성을 3배로 크게 향상시켰고, 최대자기에너지적 값이 5.2 MGOe에 이르렀다. 또한 소량의 Ti첨가로, 잔류자속밀도는 감소하지만, 보자력이 크게 상승함이 밝혀지면서 Ti의 함량에 따라 분류된 알니코 6, 8, 9 등이 나타났다. 그 중에서 알니코 9는 알니코 8과 성분은 유사하나, 일방향성 구조에 의해 grain들을 정렬시켜 잔류자속밀도를 향상시킨 것으로서 최대자기에너지적이 11 MGOe에 이르렀다 [5,6].

본드자석 (bonded magnet)은 자석분말에 약 10 wt% 전후의 고무 또는 플라스틱 수지 등의 결합제와 가소제, 가교제, 그 외 첨가제 등을 혼합하여 롤, 압축, 압출, 사출 등의 방법으로 성형하여 제조된 자석을 총칭한다. 최근에는 수지 (resin) 본드자석이 치수의 정밀성, 분말의 이방화, 복잡한 형상의 제조, 새로운 재료의 개발을 통하여 고성능 자석으로서 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 본드자석은 바인더가 혼입되기 때문에 자성재료만으로 만들어진 일반적인 자석에 비해 자기적 특성이 떨어지고 바인더 때문에 내열온도도 낮고 체적당의 가격도 품질에 비해 비싸다는 결점이 개발 초기부터 강조되어 왔다. 그러나 본드자석이 가지고 있는 장점을 이용하여 기계적 특성과 전기적 특성 부분과의 이중적 기능을 갖는 mechatronics 부품으로도 그 용도가 확대되면서 그 활용범위와 수요량이 넓어지고 있다 [7-13].

본 연구에서는 알니코 합금 분말에 사마리움-코발트 (Sm-Co) 분말을 5~30 wt% 정도 혼합하여 잔류자속밀도와 보자력을 개선시킨 (Alnico, Sm-Co)계 본드자석을 제조하여 적산전력계와 같은 정밀 계측기의 마그네트 베어링으로서 활용 가능성을 고찰하였다. 즉, 알니코 합금과 Sm-Co 합금분말을 혼합한 자석분말을 에폭시 수지 및 결합제와 적정 배합비로 혼합하고 압축성형 방법으로 링마그네트 (ring magnet)를 제조하였으며, 계측기에 필요한 자기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 링마그네트 제조

그림 1에 (Alnico, Sm-Co) 혼합 분말을 사용하여

링마그네트를 제조하기 위한 공정도를 나타내었다. 알니코 분말은 체가름 (sieving)을 거쳐 200 μm 의 크기로 준비하고, Sm-Co 분말은 성형밀도를 향상시키기 위해서 알니코 분말보다 작은 크기인 100 μm 로 준비하였다. Sm-Co 분말은 알니코와의 중량비 (wt%)로 5~30 wt%의 범위에서 혼합하였다. 이렇게 준비된 혼합분말을 다시 경화제, 경화촉진제를 포함한 에폭시수지 4 wt% 정도 (혼합 자석분말의 중량비에 대한)를 에폭시에 대한 중량비로 3~4배의 아세톤에 용해시켜 준비된 용액과 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료는 진공 건조오븐에서 60°C, 1시간 정도 충분히 건조하여 잔류 아세톤 기를 제거시킨 다음, ball mill로 파쇄시키고 300 μm 이하로 sieving에 의해 분리하여 균일한 크기의 혼합분말을 얻었다.

압축성형은 에폭시수지와 경화제가 혼합된 자석분말을 toroid 형의 몰드 다이 (mold die)에 장입하고 유압프레스 (oil hydraulic press)를 사용하여 약 120 kg/cm² (6 ton/mm²)의 압력으로 성형하였다. 압축성형된 시편의 크기는 외경 (Φ_{out})이 15 mm, 내경 (Φ_{in})이 6.5 mm, 두께 (t)가 2.5 mm인 toroid 형이다. 압축성형체는 150~200°C의 온도에서 40분~1시간 동안 진공 건조오븐에서 경화처리 (curing) 하였다. 일반적으로 수지의 경화속도는 경화제의 종류와 특성에 좌우된다. 본 실험에 사용한 경화제는 디시안디아미드 (dicyandiamide)계의 경화제로서 100°C 이상에서 경화되는 고온경화제이다.

(Alnico, Sm-Co)와 Sr-페라이트를 조합한 이중형 링마그네트는 위와 같이 제조된 일체형 (Alnico, Sm-Co) 링마그네트 위에 Sr-페라이트를 사용한 본드자석 층을 접합시켰다. Sr-페라이트 자석층은 경화제, 경화촉진제를 포함한 에폭시수지 3~4wt% 정도 (페라이트 분말의 중량비에 대한)를 에폭시에 대한 중량비로 3~4배의 아세톤에 용해시켜 준비된 용액에 분말을 섞고, 24시간동안 상온에서 자연건조 시켜서 아세톤을 제거하였다. 그리고 가볍게 파쇄시켜서 분말로 만든 후, 앞서 제조된 일체형 (Alnico, Sm-Co) 본드자석 층위에 놓고 프레스로 120 kg/cm²의 압력으로 압축성형한 후 건조기에서 약 170°C, 30분간 경화처리 하였다. 이때 (Alnico, Sm-Co) 본드자석 층과 Sr-페라이트 본드자석 층의 두께는 각각 약 2.5 mm와 0.2~0.25 mm 정도가 되게 하였다.

2.2 자기적 특성 및 반발력 측정

경화 과정을 마친 링마그네트의 자기적 특성은 B-H

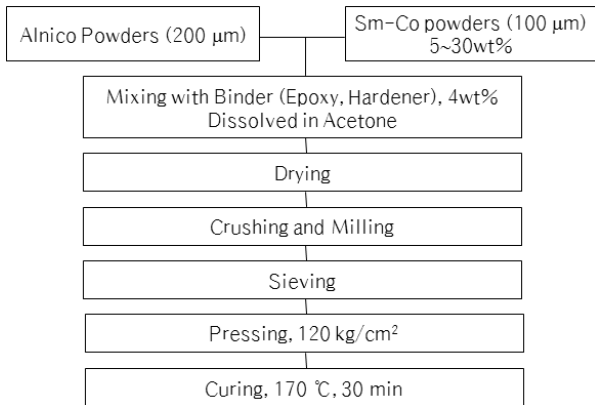


Fig. 1. Schematic diagram for the processing of (Alnico, Sm-Co) ring magnets.

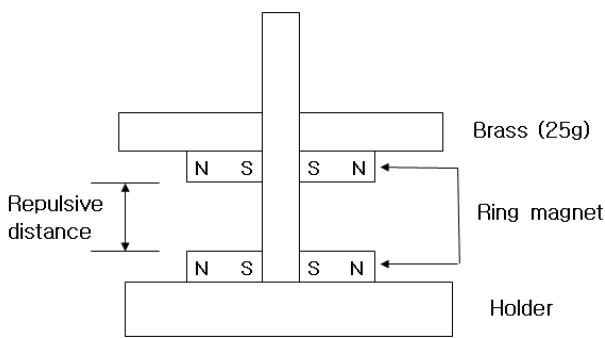


Fig. 2. The measuring apparatus of air gap with respect to the magnetizing voltage.

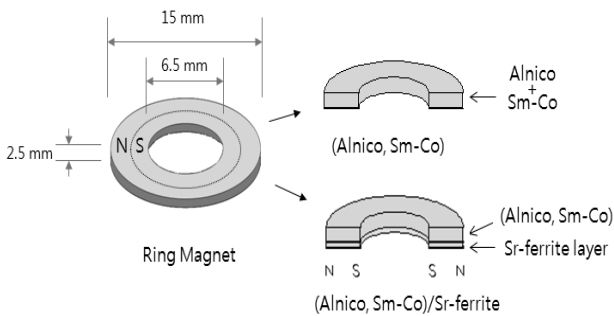


Fig. 3. Schematic diagram of the (Alnico, Sm-Co) ring magnet.

curve tracer (Magnet Physick)를 사용하여 자기이력 곡선 ($B-H$ hysteresis curve)을 측정함으로써 잔류자속밀도 (B_r)와 보자력 (B_{H_c}), 최대자기에너지적 ($(BH)_{max}$)

Table 1. Chemical composition of the Alnico 8 alloy.

| Composition | Co | Ni | Al | Ti | Cu | Fe |
|-------------|----|----|-----|-----|-----|------|
| Alnico 8 | 39 | 13 | 7.6 | 7.5 | 2.6 | bal. |

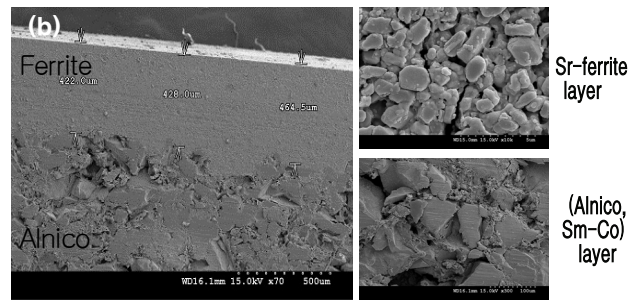


Fig. 4. (a) Photograph of the (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite ring magnet and (b) SEM micrograph of cross section. Chemical composition of the Alnico 8 alloy.

을 구하였다. 시편의 반발공극 (반발력)은 그림 2와 같이 설계 제작된 장치를 사용하여 한 쌍의 링마그네트를 위 아래로 coupling시키고 반발력에 의한 부상 정도를 측정하였다. 링마그네트 시편은 그림 3과 같이 안쪽에 S극, 바깥쪽에 N극의 2극 착자를 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알니코 링마그네트의 물성

본 실험에서 사용된 자성분말은 알니코 8로서 EDS (energy dispersive spectroscopy)를 이용한 성분분석 결과는 표 1과 같다. 그림 4는 제조된 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 사진과 단면의 미세구조 사진이다.

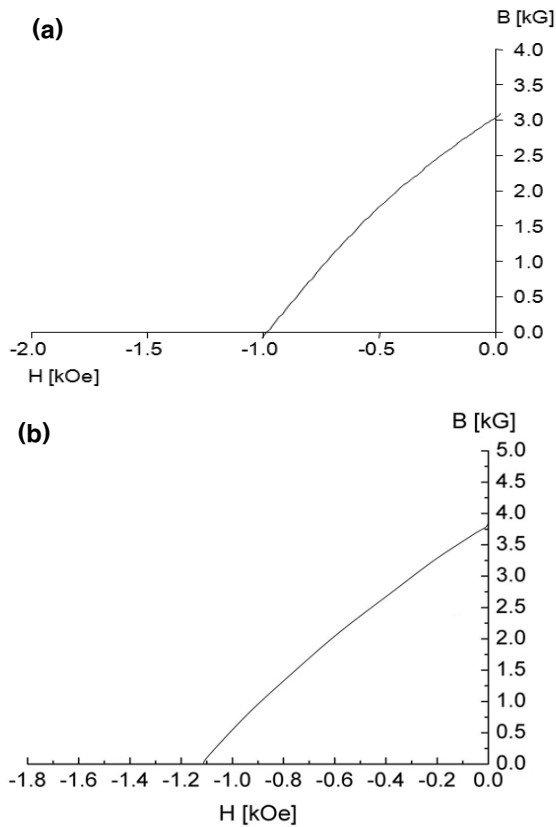


Fig. 5. Demagnetization curves of the (Alnico, Sm-Co) ring magnet: samples prepared with (a) Alnico powders only, and (b) (Alnico+5wt% Sm-Co) powders.

3.2 (Alnico, Sm-Co) 링마그네트의 자기적 특성

Sm-Co 분말의 첨가량에 따른 자기적 특성을 고찰하기 위해서 5~30 wt% Sm-Co 분말을 첨가시킨 여러 가지 알니코 링마그네트를 제조하고, 자기적 특성을 측정하였다. 그림 5는 Sm-Co 분말을 첨가시키지 않은 알니코 분말 (평균분말입자 크기: 200 μm)을 사용하여 제조된 링마그네트와 5 wt% Sm-Co 분말을 첨가시킨 링마그네트 시편에 대하여 측정된 B-H 감자곡선들이다. 5 wt% Sm-Co 분말을 첨가시킨 알니코 분말로 제조된 링마그네트 ($B_r=3.72$ kG, $B_Hc=1.105$ kOe)가 첨가시키지 않은 링마그네트 ($B_r=3.1$ kG, $B_Hc=1.0$ kOe)보다 잔류자속밀도 (B_r) 값과 보자력 (B_Hc) 값이 각각 20%, 10%이상 크게 높아졌음을 알 수 있다.

그림 6은 알니코 분말에 Sm-Co를 첨가시킨 링마그네트의 Sm-Co 첨가량에 따른 잔류자속밀도와 보

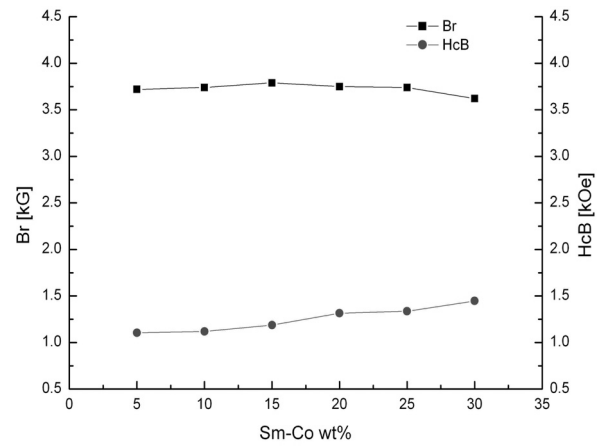


Fig. 6. Variations of the remanent induction (B_r) and coercive force (B_Hc) as an amount of Sm-Co for the (Alnico, Sm-Co) ring magnet.

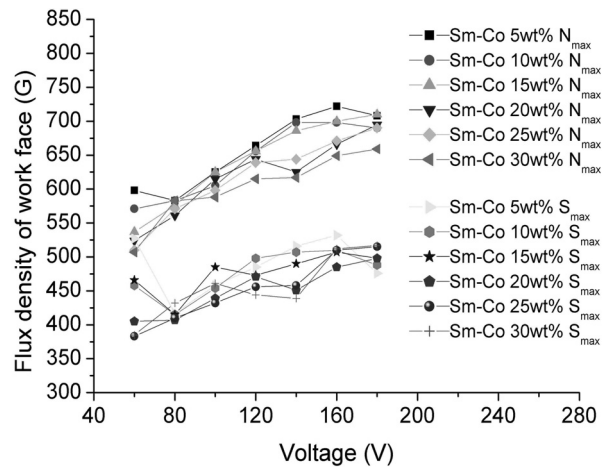


Fig. 7. Variations of the surface flux densities (N and S poles) as a magnetizing voltage for samples prepared with different amounts of Sm-Co.

자력 값을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 잔류자속밀도 값은 Sm-Co 첨가량 증가에 따라 변화 폭 (2% 이내)이 작으나 보자력 값은 Sm-Co 첨가량이 5~30 wt%로 증가됨에 따라 1.105~1.447 kOe로 크게 증가하였다.

그림 7은 가우스 메타 (Gauss meter)를 사용하여 (Alnico, Sm-Co) 링마그네트의 착자전압에 따른 표면자속밀도를 측정된 결과이다. 그림에서 S극의 최대값과 N극의 최대값은 각각 S_{max} 과 N_{max} 로서 표시되었다. 착자전압이 60 V에서 180 V까지 전압이 올라

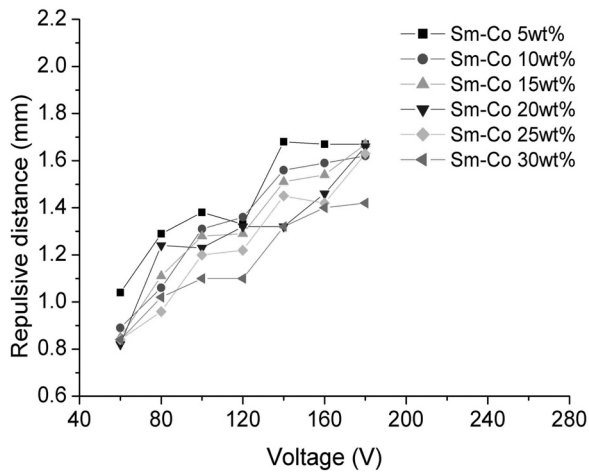


Fig. 8. Variation of the repulsive distance as a magnetizing voltage for samples prepared with different amounts of Sm-Co.

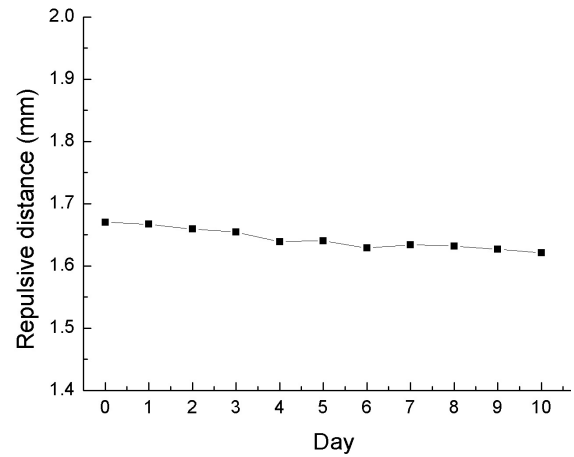


Fig. 10. Variation of the repulsive distance as an spending time at the temperature, 80°C and moisture, 80% for the ring magnet prepared with powders of Alnico+5 wt% Sm-Co.

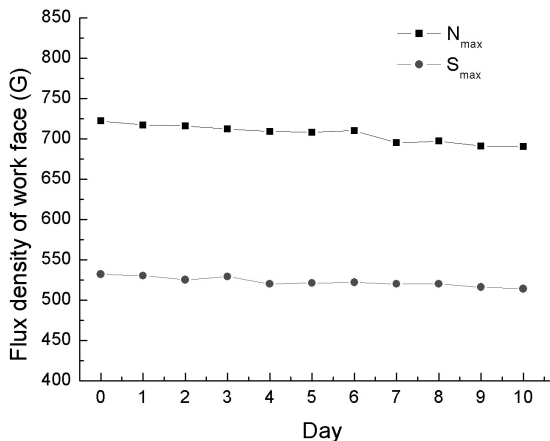


Fig. 9. Variations of the surface flux densities (N and S poles) as an spending time at the temperature, 80°C and moisture, 80% for the ring magnet prepared with powders of Alnico+5 wt% Sm-Co.

갈수록 S, N극의 표면자속밀도는 증가하였다. 그러나, 표면자속밀도가 160 V 이상에서는 거의 증가되지 않고 포화 상태에 도달하며, 계측기의 마그네트베어링으로 사용될 경우 약 160 V가 적당한 착자전압으로 추정된다. Sm-Co 첨가량에 따른 표면자속밀도를 비교하여 볼 때, 첨가량이 증가될수록 표면자속밀도 값은 오히려 감소한다. 이는 Sm-Co 합금의 다극 착자가 어려운 특성 때문에 링마그네트를 N극 (바깥쪽)과 S극 (안쪽)으로 각각 나누어 2극 착자될 경우, 표면자

속밀도를 감소시킬 수 있다.

그림 8은 착자전압에 따른 반발 공극을 측정된 결과이다. 본 실험에서는 링마그네트를 한 쌍으로 배열시키고 지지되는 무게를 25g으로 하였을 때의 반발되는 자계를 이용하여 부상되는 거리 (air gap)를 조사하였다. 착자 조건은 60~180 V에서 20 V씩 증가시키면서 공극 길이를 측정하였다. 착자전압이 증가될수록 반발공극이 증가하고 있으나, 160 V 이상에서는 공극간격이 더 이상 증가되지 않는 것으로 보아 최적의 착자전압은 140~160 V 정도로 추정된다. Sm-Co 첨가량에 따른 반발공극의 변화는 첨가량이 증가될수록 공극간격이 감소하는 경향이 있다. 특히 Sm-Co가 30 wt% 첨가되었을 경우는 착자전압 160 V에서 5 wt% 첨가되었을 경우보다 약 20% 이상 감소함을 알 수 있다.

그림 9는 온도 80°C와 습도 80%에서 25 g의 무게를 지지하는 두 개의 (Alnico, 5 wt% Sm-Co) 링마그네트의 시간에 따른 자기특성의 온도특성 변화를 측정된 결과를 나타내었다. 링마그네트의 착자는 160 V의 전압으로 착자되었다. 그래프로부터 알 수 있듯이 시편 표면으로부터 측정된 S극의 표면자속밀도는 10일 동안 5 Gauss 정도 (~1%)로 거의 변화가 없었고 N극의 변화는 ~30 Gauss 정도 (~4%)의 약간 감소되었다.

그림 10은 온도 80°C와 습도 80%에서 25 g의 무게를 지지하는 두 개의 (Alnico, 5 wt% Sm-Co) 링마

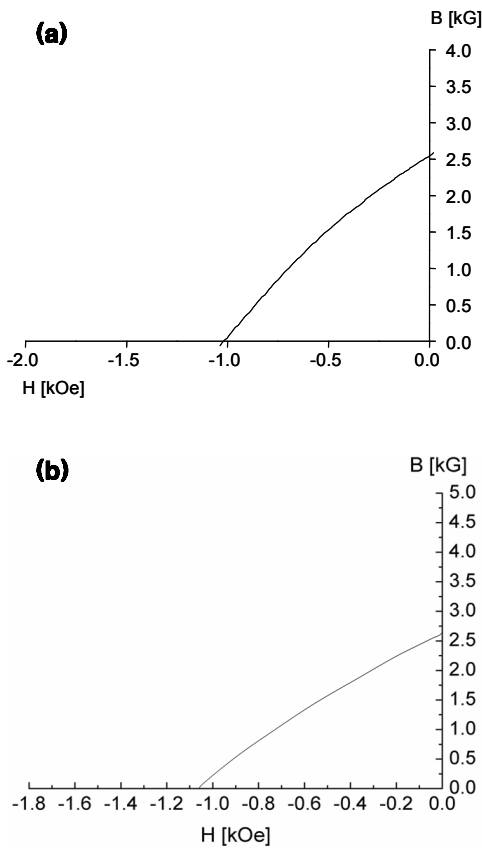


Fig. 11. Demagnetization curves of the (Alnico, Sm-Co)/ Sr-ferrite hybrid ring magnet: samples prepared with (a) Alnico powders only, and (b) (Alnico+5wt% Sm-Co) powders.

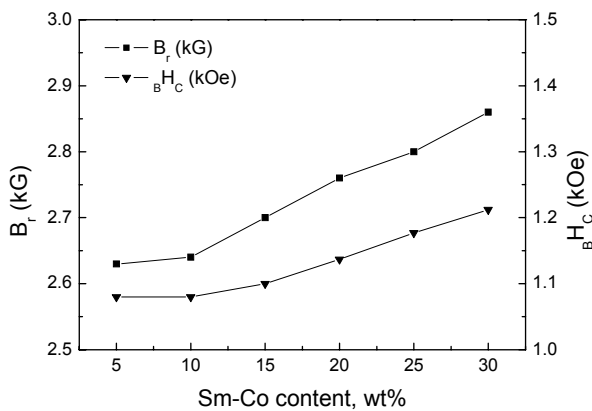


Fig. 12. Variations of the remanent induction (Br) and coercive force (BHc) as amount of Sm-Co for the (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite ring magnet.

그네트의 시간에 따른 공극의 변화를 나타내었다. 반발 자계로 유지되는 공극은 10일 동안 감소의 폭이 0.05 mm (~3%) 이하로 나타났다. 이상과 같은 결과로부터 본 연구에서 제조된 (Alnico, Sm-Co) 링마그네트는 적산전력계와 같은 정밀 계측기에 사용 가능한 마그네트 베어링으로서 우수한 온도 안정성을 지녔음을 보여준다.

3.3 (Alnico, Sm-Co)/Sr-페라이트 이중형 링마그네트의 자기적 특성

그림 11은 (a) Sm-Co 분말을 첨가시키지 않은 알니코 분말과 (b) 5 wt% 첨가시킨 분말을 사용하여 제조된 링마그네트의 한쪽 표면에 Sr-ferrite 본드자석 층을 접합시킨 (Alnico, Sm-Co)/Sr-페라이트 이중형 링마그네트 시편에 대하여 측정된 B-H 감자곡선들이다. 5 wt% Sm-Co 분말을 첨가시킨 알니코 분말로 제조된 링마그네트 ($B_r=2.63$ kG, $B_{Hc}=1.08$ kOe)가 첨가시키지 않은 링마그네트 ($B_r=2.55$ kG, $B_{Hc}=1.05$ kOe)보다 잔류자속밀도 (B_r) 값과 보자력 (B_{Hc}) 값이 약 3% 정도 높아졌음을 알 수 있다.

그림 12는 알니코 분말에 Sm-Co를 첨가시킨 (Alnico, Sm-Co)/Sr-페라이트 이중형 링마그네트의 Sm-Co 첨가량에 따른 잔류자속밀도와 보자력 값을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. Sm-Co가 첨가된 링마그네트 시편들이 첨가되지 않은 시편 [그림 11 (a)]보다 높은 잔류자속밀도와 보자력 특성을 나타내고 있다. 특히 Sm-Co가 20 wt%이상 첨가되었을 경우, 첨가되지 않은 시편보다 잔류자속밀도 (B_r)는 약 14%정도 증가하였고 보자력 (B_{Hc})은 약 8%정도 상승하였다.

그림 13은 가우스 메타를 사용하여 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 착자전압에 따른 표면자속밀도를 측정된 결과이다. 착자전압이 60 V에서 180 V까지 전압이 올라갈수록 S, N극의 표면자속밀도는 증가하였다. 그러나, 표면자속밀도가 160 V 이상에서는 거의 증가되지 않고 포화 상태에 도달하며, 계측기의 마그네트베어링으로 사용될 경우 약 160 V가 적당한 착자전압으로 추정된다. Sm-Co 첨가량에 따른 표면자속밀도를 비교하여 볼 때, 첨가량이 증가될수록 표면자속밀도 값은 오히려 감소하였다. 이는 Sm-Co 합금의 다극 착자가 어려운 특성 때문에 2극으로 다극 착자될 경우, 첨가된 Sm-Co가 표

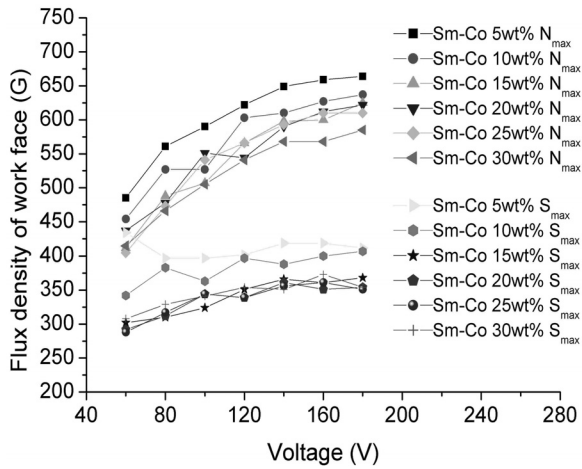


Fig. 13. Variations of the surface flux densities (N and S poles) as a magnetizing voltage for the (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite ring magnets prepared with different amounts of Sm-Co.

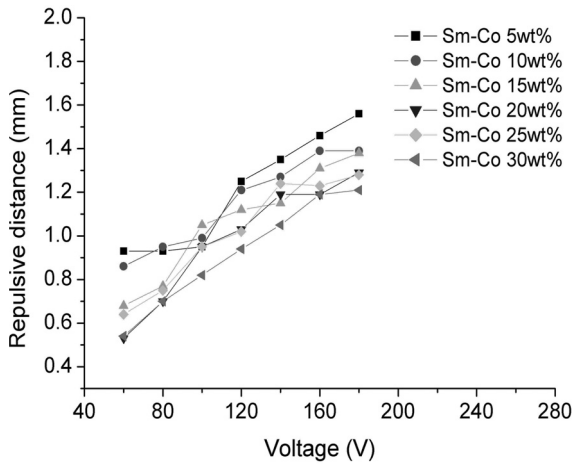


Fig. 14. Variations of the repulsive distance as a magnetizing voltage for the (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite ring magnets prepared with different amounts of Sm-Co.

면자속밀도를 감소시킬 수 있다.

그림 14는 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 착자전압에 따른 반발 공극을 측정된 결과이다. 착자 조건은 60~180 V에서 20 V씩 증가시키면서 공극 길이를 측정하였다. 그래프에서 나타난 바와 같이 착자전압이 증가될수록 반발공극도 거의 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있다. Sm-Co 첨가량에 따른 반발공극의 변화는 첨가량이 증가될수록 공극간격이 감소하는 경향을 보여준다. 이는 Sm-Co 합

금의 다극 착자가 어려운 특성 때문에 일어나는 표면자속밀도 감소 결과이다.

4. 결론

본 연구에서는 알니코 자성 분말에 Sm-Co 분말을 혼합한 분말과 에폭시 수지 및 경화제를 혼합하여 링 (toroid) 형의 본드자석을 제조하고, 정밀 계측기용 마그네트 베어링으로서의 활용에 요구되는 잔류자속밀도, 보자력, 표면자속밀도, 반발공극 등의 자기특성을 고찰하였으며, 주요 실험결과들은 아래와 같다.

- (1) Sm-Co 분말이 첨가된 (Alnico, Sm-Co) 링마그네트 및 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 자기 특성이 첨가되지 않은 링마그네트보다 더 높은 잔류자속밀도 (B_r)와 보자력 (BH_c) 값을 나타내었다.
- (2) (Alnico, Sm-Co) 링마그네트 및 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 S와 N극 표면자속밀도는 착자전압이 60 V에서 160 V까지 전압이 올라갈수록 증가하였으나 그 이상의 전압에서는 거의 증가하지 않았고, Sm-Co가 첨가되면 다극 착자의 어려운 특성 때문에 오히려 감소하였다.
- (3) (Alnico, Sm-Co) 링마그네트 및 (Alnico, Sm-Co)/Sr-ferrite 이중형 링마그네트의 착자전압에 따른 반발공극은 착자전압이 증가될수록 반발공극도 거의 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나, Sm-Co 첨가량에 따른 반발공극의 변화는 첨가량이 증가될수록 공극간격이 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Sm-Co 합금 첨가에 따른 표면자속밀도 감소에 기인된다.
- (4) (Alnico, Sm-Co) 링마그네트의 온도 및 습도특성을 측정된 결과, 온도 80°C와 습도 80%에서 S극의 표면자속밀도는 10일 동안 거의 변화가 없었고 N극의 변화는 약 4% 정도로 작았으며, 반발 자계로 유지되는 반발공극은 10일 동안 감소의 폭이 3% 정도로 매우 작게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] R. A. McCurrie, *Handbook of Ferromagnetic Materials* **3**, 107 (1982).
- [2] T. Mishima, *Ohm* **19**, 353 (1932).
- [3] D. Oliver and J. Shedden, *Nature* **142**, 209 (1938).
- [4] Rolin J. Parker, *Advances in Permanent Magnetism*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- [5] W. Schäfer, E. Jansen, W. Kockelmann, A. Alker, A. Kirfel, D. Seitz, and M. Grönefeld, *Physica B: Condensed Matter* **276-278**, 866 (2000).
- [6] X. Li, A. Chiba, M. Sato, and S. Takahashi, *Acta Materialia* **51**, 5593 (2003).
- [7] M. Hamano, *Proc. 6th Int. Conf. on Ferrite*, Kyoto, 1992, p.1037.
- [8] M. Hamano, *J. Alloys and Comp.* **222**, 8 (1995).
- [9] D. Plusa, B. Slusarek, and M. Dospial, *J. Alloys and Comp.* **423**, 81 (2006).
- [10] B. M. Ma, J. W. Herchenroeder, and B. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 418 (2002).
- [11] B. Zhang, G. Lu, Y. Feng, J. Xiong, and H. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, 205 (2006).
- [12] S.-D. Kim and J.-S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 295 (2006).
- [13] Y. D. Shin and J.-T. Song, *J. KIEEME* **9**, 93 (1996).