

Die-upset법에 의한 Pr-Fe-B자석의 자기적 성질에 관한 연구

이경섭, 서수정, 박현순

성균관 대학교 금속공학과

경기도 수원시 장안동 천천동 300, 440-746

이병규

대우전자 VCR연구소 연구1팀

서울시 중구 남대문로 5가 541, 100-095

정지연

한국야마나카 소재(주)

충남 공주시 검상동 검상농공단지 2-1 block, 314-240

(1993년 7월 31일 받음, 1993년 9월 2일 최종수정본 받음)

Pr₁₅Fe₇₇B₈ 조성의 합금을 Ar분위기에서 유도용해로를 이용하여 주조하였다. 이 합금을 석영관에 넣어 고주파 유도로를 이용하여 용해한 후 0.6 mm의 분출구를 통해 회전하는 Cu wheel위에 분사하여 리본형태로 제조하였다. 이 리본을 열간변형하여 결정방향성을 주었는데 이를 위해 먼저 680 °C에서 21.8 kg/mm²의 압력으로 hot-press 하여 92%의 densification을 갖는 시편을 얻을 수 있었다. 이 시편을 다양한 조건하에서 die-upset을 행하였다. 변형율이 높을 수록 iH_c는 저하되었으나, B_r은 현저하게 증가되었으며, XRD 분석 결과 (006)면에서의 회절강도가 증가되었다. 따라서 압축방향으로 자화용이축이 형성되었음을 알 수 있었다. Die-upset시의 변형속도가 빠를 수록 iH_c는 증가되었으나, B_r은 감소되었다. 가공온도에 따른 B_r의 변화는 750 °C까지 상승한 후 감소되었다. 이 조성의 4πM_s는 11.8 kG였고 750 °C에서 0.05 mm/sec의 가공속도로 변형률 0.8로 die-upset한 경우에는 B_r이 11.0 kG로 우수한 자기이방성을 가지고 있으나, die-upset후에 iH_c가 낮은 문제점이 있다.

I. 서 론

최근 영구자석에 관한 연구는 우수한 자기적 특성과 경제성을 가진 새로운 조성의 합금개발과 제조방법에 초점을 맞추고 있다. 현재 실용화되고 있는 RE(Rare Fe-B 자석은 일반적으로 강자성상과 비자성상으로 구성되어 있으며 이 두 상의 생성분율에 따라 자기적 특성 및 가공성이 변하게 된다. 강자성상인 RE₂Fe₁₄B의 이론적 포화자속밀도는 합금마다 다르며 현재까지의 개발한 자석중 가장 우수한 것은 Nd-Fe-B계에서 얻을 수 있었으므로 대부분의 연구가 Nd-Fe-B계에 치중하여 활발히 진행되어져 왔으며 이외의 희토류원소에 대한 연구는 미비한 실정이다. [1, 2] 그러나 이 중에서 Pr-Fe-B는 포화자속 밀도도 비교적 높고[3] 또한 가공성이 Nd-Fe-B에 비해 우수하기 때문에 기계적 가공용 자석으로 유리하며[4, 5], 희토류금속의 다양한 용도 개발의 측면에서도 Pr-Fe-B계 자석의 개발은 시급하다고 생각된다.

또한 die-upset법의 경우 변형에 의한 결정이방화의 기구를 규명하는 것이 대단히 중요하나 현재까지는 die-upset법에 의한 Pr₂Fe₁₄B 상의 자화용이축인 c축이 배열하게 되는 기구는 분명치 않으며 여러가지 다른 이론이 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Pr₁₅Fe₇₇B₈계 합금을 급속응고한 후 hot press하고, 이방성을 얻기 위하여 die-upset하였으며 이때 열간압축변형시의 미세조직 변화와 가공중에 일어나는 결정화와 이에 따른 자기적 특성의 변화 등을 조사하여, 보다 정확한 결정의 이방화기구를 제시함과 아울러 적절한 가공조건등을 조사하고자 하였다.

II. 실험 방법

순도 99.9%의 Pr, 99.99%의 Fe, 99.5%의 B를 Ar gas 분위기의 유도용해로 속에서 Pr₁₅Fe₇₇B₈ 조성의 모합금을 제조한 뒤 melt-spun법에 의해 Cu wheel

의 속도(V_s)를 15-35 m/sec로 변화시키며 리본을 제조하였다. 이때 분출구의 지름은 0.6 mm였으며 Ar gas의 분사압력은 0.8 Kg/cm² 이었다. 이 리본을 X-선 회절기를 이용하여 강자성상인 Pr₂Fe₁₄B 상의 결정화 및 생성여부를 분석한 뒤 열간압축성형 및 열간변형중에 받게 될 열영향을 고려하여 35 m/sec의 Cu wheel의 속도를 이후의 열간압축성형을 위한 적정 급속응고 조건으로 선택하였다. 이 리본을 glove box 내에서 고순도의 Ar을 흘려주며 분쇄하여 분말의 크기는 50-100 μ m로 일정하게 하였다. 이렇게 얻은 분말을 흑연 die속에 넣은 다음 먼저 냉간압축성형을 하였으며 이때 분말의 양은 0.8 g으로 일정하게 하였다. 이후 시편과 punch와의 접촉을 방지하기 위해 시편과 닿는 punch의 표면에 이형재로 boron nitride를 바른 뒤에 chamber 내부를 진공으로 한 뒤 Ar gas를 흘려주며 680 $^{\circ}$ C에서 21.8 kg/mm²의 압력으로 열간압축성형을 하였다. 이 시편을 동일한 분위기 하의 chamber내에서 die-upset을 행하였는데 이때 압축속도, 압축변형율, 압축온도 등의 가공조건을 변화시키며 시편을 가공하였다. Die-upset한 시편들의 압축방향과 수직인 면을 X-선회절기를 이용하여 25-60 $^{\circ}$ C의 범위를 분당 4 $^{\circ}$ C씩 scanning하여 이방화된 정도를 조사하였다.

열간압축성형 및 die-upset의 각 가공조건에 따른 조직 변화와 자기적 성질과의 관계를 검토하기 위해서 압축과 평행한 면과 수직인 면을 SEM으로 관찰하였고 EDS를 이용하여 미세조직상의 성분을 분석하였다.

또한 각 조건에 따른 시편들을 60 KOe의 pulse 착자기로 시편을 착자시킨 후, 최대외부자장이 20 KOe인 시료 진동형자기계(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)를 이용하여 자기적 성질을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 melt spun법을 이용하여 여러가지 wheel의 회전속도로 급속응고시킨 리본의 X-ray 회절시험 결과이다. V_s 가 증가할 수록 회절 peak의 intensity가 점차 낮아지고 있다. 35 m/sec의 wheel speed에서는 강자성상인 Pr₂Fe₁₄B 상의 peak이 거의 나타나지 않는 점으로 미루어 보아 Pr₂Fe₁₄B 상이 매우 미세하거나 대부분이 비정질상임을 알 수 있다. 이 리본 중에서 최적의 보자력은 15 m/sec 에서 얻을수 있었으나 본 실험에서는 hot press 및 die-upset 동안 결정립이 성장하여 보자력이 저하할 것을 고려하여 35 m/sec의 wheel speed를 die-upset 자석의 조건으로 하였다.

Nd-Fe-B계와 마찬가지로 Pr-Fe-B계에서도 hot

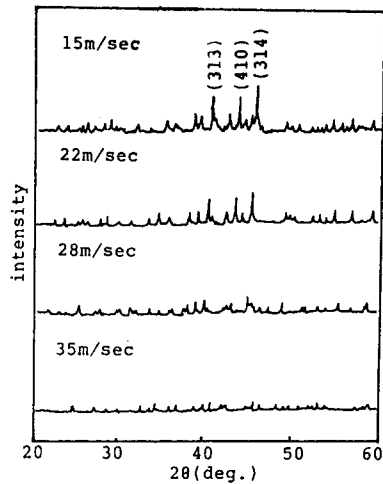


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ribbon with melt-spun wheel speed.

press한 시편의 밀도는 온도에 따라 변하였는데 본 실험에서는 680 $^{\circ}$ C에서 21.8 kg/mm²의 압력으로 압축하였을 때 이론밀도의 92%에 달하는 밀도를 얻을 수 있었으며 이보다 높은 온도에서 더 큰 압력으로 hot press를 할 경우에도 밀도가 크게 증가하지는 않았다. 따라서 hot press시의 가공조건을 680 $^{\circ}$ C의 온도와 21.8 kg/mm² 압력으로 일정하게 하였다.

Fig. 2는 720-810 $^{\circ}$ C의 온도에서 변형율 80%까지 die-upset한 시편의 자기적 성질의 변화를 나타낸 것인데 680 $^{\circ}$ C에서는 시편의 변형이 일어나기 전에 깨어져서 가공을 할 수 없었다. 온도가 높아짐에 따라 B_r 은 증가하다

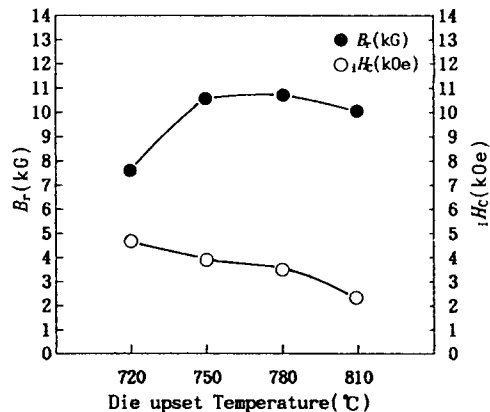


Fig. 2. Variation of magnetic properties with the die-upset temperature for Pr₁₅Fe₇₇B₈

가 750 °C 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이를 통해 750 °C의 온도까지는 온도가 증가함에 따라 변형에 의한 결정의 이방화가 잘 일어남을 알 수 있다. 또한 iH_c 는 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소하고 있다.

Fig. 3은 hot press한 시편과 이것을 가장 우수한 자기

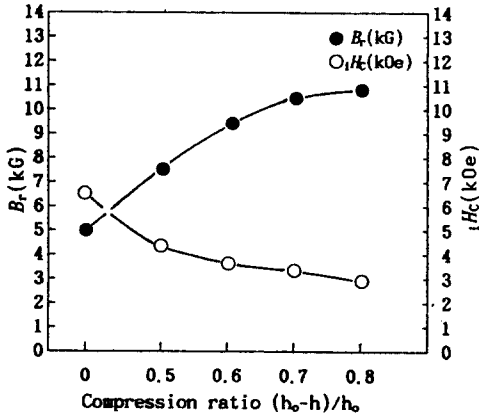


Fig. 3. Variation of magnetic properties with the compression ratio for Pr₁₅Fe₇₇B₈

적 특성을 나타낸 온도인 750 °C에서 0.5, 0.6, 0.7, 0.8의 변형율 $\{(h_o - h) / h_o\}$ 로 die-upset한 시편의 B_r 과 iH_c 의 변화를 나타낸 그림이다. 변형율 0.6일때 9 KG 이상으로 B_r 값이 증가했으며 이 이상의 변형율에서는 그 증가의 폭이 둔화되었다. 또한 보자력은 die-upset한 경우가 hot press한 시편보다 현저하게 낮은 보자력을 나타내고 있다. 이 이유는 750 °C에서 die-upset하는 동안 결정립이 성장하기 때문인 것으로 생각되며 가공도가 높아짐에 따라 iH_c 의 저하는 점차 둔화되었다. 일반적으로 die-upset한 Pr-Fe-B계 영구자석들의 보자력 기구는 자벽고착 기구로 알려져있다[6, 7, 8]. 이 경우 자벽을 고착시키는 것은 Pr₂Fe₁₄B상의 결정입계에 존재하는 비자성상인 Pr-rich상인데 Pr₂Fe₁₄B상의 입자크기에 따라서 고착 효율이 달라지며 이에 따라 재료마다 갖게 되는 보자력의 값은 달라진다. 가장 높은 보자력을 갖는 입자의 크기는 100 nm정도일 때이며[9, 10] 입자의 크기가 이보다 크거나 작게 되면 보자력은 저하하게 된다. 35 m/sec의 속도로 over quenching된 상태의 리본은 hot press를 하였을 때가 보자력이 가장 큰 것으로 나타난 것으로 보아 이때가 적정 grain size에 가까운 것으로 보여지며 die-upset을 마친 후에는 grain size가 이미 이보다 조대화된 것으로 보인다.

Fig. 4는 hot press한 시편과 이것을 750 °C에서 0.5,

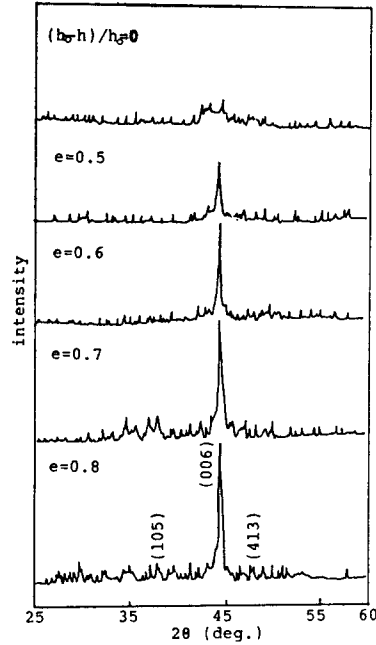


Fig. 4. X-ray diffraction patterns from the surface perpendicular to compression direction for Pr₂Fe₁₄B₈ hot press and die-upset magnets

0.6, 0.7, 0.8의 변형율로 die-upset한 시편의 압축방향에 수직인 면을 X-선 회절기로 분석한 것이다. 변형율이 커짐에 따라 (006)면의 회절강도가 현저하게 증가함을 볼

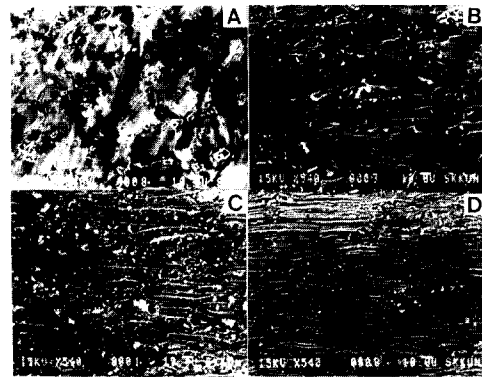


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Pr₂Fe₁₄B₈ die-upset magnets with compression ratio $\{e = (h_o - h) / h_o\}$
A) e=0 B)e=0.6 C)e=0.7 D) e=0.8

수 있는데 이것으로부터 자화용이축인 <001> 방향으로 결정의 이방화가 이루어졌음을 알 수 있다. 이같은 사실은 Fig. 3의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 5는 hot press한 시편과 이것을 750 °C에서 변형율 0.6, 0.7, 0.8로 die-upset한 시편의 측면 조직을 SEM으로 관찰한 것이다. Hot press한 경우는 약간 이방화가 이루어져 있으나, 등방성에 가까우며 변형률 0.8의 경우에는 매우 우수한 이방성을 나타내고 있다.

Fig. 6은 0.005, 0.01, 0.05 mm/sec로 가공속도를 달

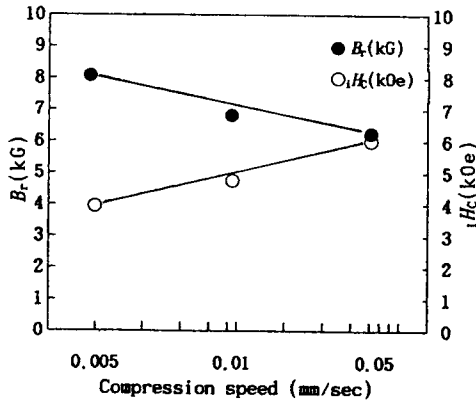


Fig. 6. Variation of magnetic properties with the compression speed for $Pr_{15}Fe_{77}B_8$

리하면서 750 °C에서 0.55의 변형율로 die-upset한 경우의 가공속도에 따른 B_r 와 H_c 의 변화를 나타낸 것인데, H_c 는 가공속도가 빨라짐에 따라 점차 커지는 결과를 나타내고 있다. 또한 가공속도가 빠를 수록 B_r 값은 감소되었다. 이 사실은 시편의 변형이 일어난다고 해서 반드시 그 만큼의 결정의 이방화가 일어나는 것이 아님을 보여주는 것으로서, 이를 고찰하므로써 Pr-Fe-B계 자석의 변형에 의한 결정이방화의 기구를 생각해 보았다.

먼저 현재까지 문헌에 나타난 결정의 이방화 기구로서는 slip, diffusion slip, grain boundary rotation등이 있으나 Mishra에 의하면[11] 정방정계의 구조를 갖고 있는 $Pr_2Fe_{14}B$ 상의 경우 슬립계의 부족으로 Von Mises' rule의 조건을 만족시키지 못하여 슬립에 의한 변형은 일어날 수 없으며 die-upset을 하는 동안 결정의 이방화에 대한 가능한 기구로서 diffusion slip을 제시하였는데, 이 이론은 외부응력의 영향으로 원자들이 우선적인 방향으로 확산되어 재료의 변형과 c축의 배열을 도우며 이 과정 중에 결정입계가 불안정한 배열을 하고 있는 입자들을 잠식하는 쪽으로 선택적으로 이동되어 결국 c축의

배열이 이루어진다는 이론이다. 그리고 grain boundary rotation에 의한 기구는 die-upset시에 강자성상인 $Pr_2Fe_{14}B$ 상이 각 결정입계에 있는 Pr-rich 액상의 높은 유동도 때문에 응력의 형태로 가해진 외부 에너지를 낮추려는 쪽으로 rotation이 일어나며 그 결과 각 결정립의 c축이 같은 방향으로 배열하게 될 것이라는 이론이다. 이렇게 die-upset에 의하여 c축이 배열되는 기구에는 여러가지 이론이 있다.

Fig. 6의 결과 Pr-Fe-B합금의 결정의 이방화는 단순히 외부의 응력에 의한 변형 뿐만 아니라 변형속도에도 영향을 받으므로 diffusion slip이 타당한 결정이방화 기구라고 생각되지만 아직 분명하다고는 할 수 없으며 정확한 해석을 위해서 앞으로 이에 대한 연구를 더 수행할 계획이다.

Fig. 7은 750 °C에서 0.005 mm/sec의 압축속도로

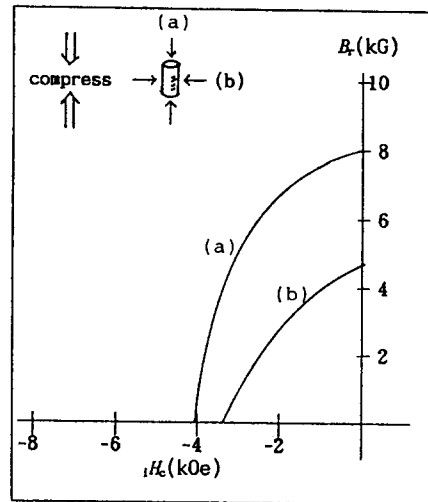


Fig. 7. Demagnetization curves of $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ die-upset magnets

0.55의 변형율로 die-upset한 시편의 감자곡선(demagnetizing curve)이다. a는 압축방향과 수직한 면으로 측정된 것이고, b는 압축방향과 평행한 방향으로 측정된 감자곡선이다. 자화용이축인 c축으로 측정된 경우가 수직한 방향에 비해 B_r 값이 높게 나타남을 알 수 있다. 이것은 die-upset법에 의해서 강자성상인 $Pr_2Fe_{14}B$ 가 c축으로 이방화되었음을 의미한다.

Tokunaga등에 의하면[12] die-upset한 후 열처리를 하므로써, B_r 은 거의 변하지 않으나, H_c 는 개선된다고 보고하였다. 본 연구에서도 열처리의 영향을 알아보기 위하여 0.005 mm/sec의 가공속도로 750 °C에서

die-upset한 시편을 600 °C에서 30분간 열처리를 행한 결과, 변형율 0.7로 die-upset한 경우 iH_c 가 3.3 KOe였으나, 이 시편을 열처리한 후에도 3.2 KOe로 나타났고, 변형율 0.8로 die-upset한 경우의 iH_c 는 열처리 전후에 공히 2.9 KOe로 열처리의 효과가 전혀 나타나지 않았다. 이 이유에 대해서는 현재 연구중이다.

Fig. 8은 750 °C에서 0.005 mm/sec의 속도로 변형율

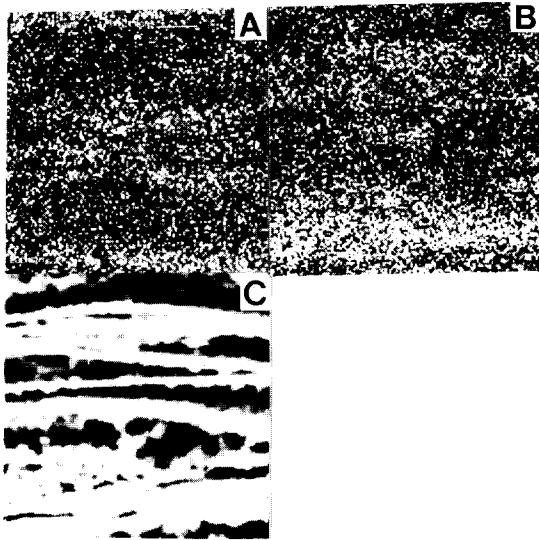


Fig. 8. SEM morphology and EDS mapping of Pr₁₅Fe₇₇B₈ die-upset magnet (a) Pr (b) Fe (c) SEM morphology(×4000)

0.8까지 die-upset한 시편을 Pr과 Fe에 대해 EDS로 mapping한 사진이다. 사진에서 밝은 부분이 Pr 또는 Fe를 나타내고 있다. SEM 사진에서 어두운 부분에는 Pr의 농도가 높게 나타나고 있으며, 상대적으로 Fe의 농도는 낮게 나타나고 있다. 이것은 SEM사진에서 검게 보이는 부분 즉 입자의 경계 부위에 상대적으로 많은 Pr-rich상이 존재한다는 것을 의미하며 die-upset시에 입계에 액상으로 존재하는 Pr-rich상이 입자들의 경계부위로 밀려나와 시편의 변형을 돕는 것으로 생각된다.

Die-upset할때 시편이 압축됨에 따라 지름이 증가하게 되고, 지름이 증가되기 위해서는 시편과 상,하 punch와 닿는 부분에서 미끄럼이 일어나야 하는데, 이 부분에 마찰이 있다면 변형이 잘 안 일어날 것이다. Fig. 9는 이것을 도식적으로 그린 것이고, Fig. 10은 변형율 0.8로 die-upset한 시편에서 마찰의 영향을 받았다고 예상된 시편의 끝부분과 영향을 받지않았을 것으로 생각된 시편의

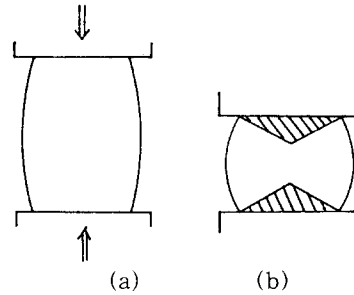


Fig. 9. Undeformed region (shaded) due to friction at the ends of a die-upset magnet
(a) 0.5 of compression ratio (h_0-h)/ h_0 .
(b) 0.8 of compression ratio

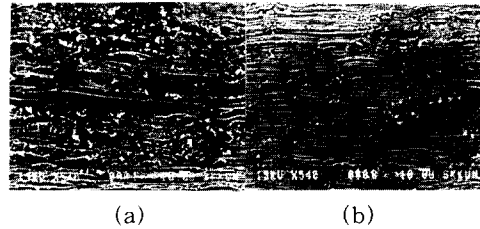


Fig. 10. SEM micrograph of Pr₁₅Fe₇₇B₈ die-upset magnet
(a) shaded region of (b) of Fig. 9.
(b) unshaded region of (b) of Fig. 9.

중심부의 사진이다. 예상했던 것처럼 punch와 닿는 부분은 중심부보다 결정의 이방화가 잘 안 일어난 것을 볼 수 있었다. 이것은 결정의 이방화에 의해 민감하게 자기적 성질이 영향을 받는 die-upset RE-Fe-B자석의 경우 하나의 자석 내에서 부위마다 자기적성질이 다를 수 있음을 의미하는 것으로서 반드시 해결해야할 문제라고 판단된다. 본 실험에서는 시편과 punch사이의 마찰을 줄이기 위해 boron nitride분말을 윤활제로 사용하였으나 그 효과는 미비한 것으로 판단되며, 앞으로 마찰계수를 줄일 수 있는 윤활제의 개발과 시편의 형상에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다.

Fig. 11은 680 °C에서 hot press한 시편과 이것을 750 °C에서 0.005 mm/sec의 변형속도와 0.8의 변형율로 die-upset한 시편의 감자곡선을 나타낸 것으로 hot press 시편의 경우에는 iH_c 는 6.80 KOe, B_r 은 5.0 KG이며, die-upset한 경우에는 iH_c 는 4.6 KOe, B_r 은 11.0 KG로 나타났으며 이 때의 $(BH)_{max}$ 는 20.7 MGOe로 나타났다. Die-upset에 의해 B_r 은 현저하게 증가되었으나, iH_c 는 상당히 저하되었다. 따라서 die-upset 동안의 iH_c 의 저하는 피할 수 없기 때문에 우선 hot press조건에서의 iH_c 를 개선시키고 die-upset동안의 iH_c 의 감소

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Z. Schonzen, L. Lin, Z. Lidong and H. Qin, J. Magn. Magn. Mater. 54~57, pp.521(1988).
- [2] M. Sagawa and S. Hirosawa, in Permanent Magnet Materials, edited by S. G. Sankar, J. F. Herbst and N. C. Koon, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 96, pp.161 (1987).
- [3] S. Y. Jiang, H. Y. Chen, E. B. Boltish, S. G. Sankar, D. E. Laughlin and W. E. Wallace, J. Appl. Phys. 64(10), pp.5510(1988).
- [4] T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashy and T. Yamagami, Appl. Phys. 64, pp.5290(1988).
- [5] T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashy and T. Yamagami, International Conference in Magnetism, pp.1998(1988).
- [6] F. E. Pinkerton and D. J. Van Wingerden, J. Appl. Phys. 60, pp.3685(1986).
- [7] G. C. Hadjipanayis, R. C. Dickerson and K. R. Lawless, J. Magn. Magn. Mater. 54, pp.557 (1986).
- [8] G. C. Hadjipanayis and W. Gong, J. Magn. Magn. Mater, 66, pp.390(1987).
- [9] J. J. Croat, J. F. Herbest, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55, pp.2078 (1984).
- [10] Y. L. Chen, IEEE Trans. Magn. 21, pp.5 (1985).
- [11] R. K. Mishra, J. Appl. Phys. 62, pp.967 (1987).
- [12] M. Tokunaga, Y. Nozawa, K. Iwasaki, S. Tanigawa and H. Harada, J. Magn. Magn. Mater. 80, pp.80(1989).

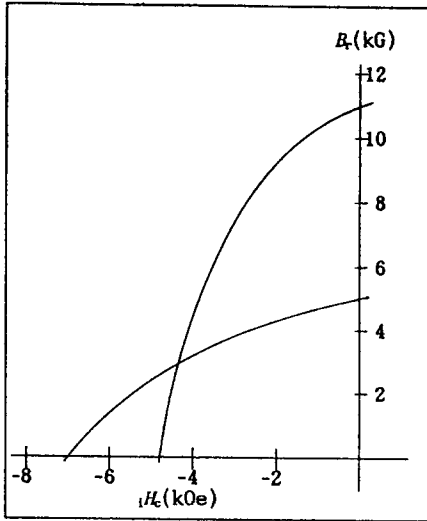


Fig. 11. Demagnetization curves of $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ magnets
 (a) die-upset specimen
 (b) hot press specimen

폭을 줄이는 방법으로 첨가 원소 및 새로운 합금계에 대한 연구가 필요하며 가공시설, 방법에 대해서도 연구를 수행하여야 할 것이다.

IV. 결 론

$Pr_{15}Fe_{77}B_8$ 조성의 합금을 급속응고한 후 hot press 하고 여러가지 가공조건으로 die-upset하여 미세조직 관찰과 자기적 성질을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 자기적 특성은 die-upset 변형조건에 의해 크게 영향을 받았는데, 변형율과 변형온도가 높을 수록 변형속도는 낮을 수록 B_r 은 증가되었으며, 결정입자가 성장하는 변형조건일 수록 H_c 는 감소하였다.
2. 본 실험에서 이용한 $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ 조성의 경우 $4\pi M_s$ 는 11.8 KG였고 750 °C에서 0.05 mm/sec의 가공속도로 변형율 0.8로 die-upset한 경우에는 B_r 이 11.0 KG로 우수한 자기이방성을 가지고 있으나, die-upset후의 iH_c 가 낮은 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해서는 die-upset시 결정의 성장을 억제할 수 있는 원소를 첨가하는 새로운 합금계에 관한 연구가 수행되어져야 할 것으로 보인다.

Studies on Magnetic Properties of Die-upset Pr-Fe-B Magnets

K. S. Lee, S. J. Suh, H. S. Park

Dept. of Metallurgical Eng. Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

B. G. Lee

Daewoo Electronics Co., LTD VCR Research Center Team 1, Seoul 100-095

J. Y. Jung

Korea Yamanaka Materials Co., LTD, Gongju 314-240

(Received 31, July 1993, in final form 2 September 1993)

Starting ingot of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ were prepared by vacuum induction melting under argon atmosphere. The ingot were induction melted in a quartz crucible and then ejected as a molten alloy through a 0.6 mm orifice onto a rotating copper wheel. An anisotropic magnet was prepared from ribbon by hot deformation techniques. A fully dense precursor magnet first made by pressing ribbons at 680 °C under a pressure of 21.8 kg/mm². A substantially oriented magnets were obtained by die-upset under various conditions. As the compression ratio increases, the B_r value increases pronouncedly though H_c decreases. Also, XRD analyses show increased diffraction peak from (006). From these results, it can be known that the magnetic easy axis was formed along the compression axis. As the die-upset speed increases, H_c increases though B_r decreases. The B_r increases up to 750 °C of die-upset temperature and above this temperature decreases. The value of $4\pi M_s$ of the $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy prepared is found to be 11.8 KG. When the alloy was compressed by 0.8 under the die-upset speed of 0.05 m/sec at 750 °C, B_r was 11.0 KG indicating that the alloy has excellent magnetic anisotropy. However, this alloy has some limitation because of low H_c .