

Can We Realize Heavy Rare-Earth Free Nd-Fe-B Sintered Magnets with High-Coercivity above 2.5 T using Pr? : The Emergence and Progress of CILFM-Inhibited Pr Grain Boundary Diffusion Process

Sujin Lee[†], Seol-mi Lee[†], Jihyeon An[†], Tae-Hoon Kim^{*}, Sumin Kim, Hee-Ryoung Cha, and Jung-Goo Lee
Nano Materials Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Republic of Korea

(Received 26 May 2026, Received in final form 22 June 2026, Accepted 22 June 2026)

This paper presents the achievement of high-coercivity above 2.5 T in Nd-Fe-B sintered magnets without reliance on heavy rare-earths (HRE), by the novel Pr grain boundary diffusion process (GBDP) developed with inspiration from the chemically induced liquid film migration (CILFM), a newly defined formation mechanism of Pr-rich shell. By suppressing the CILFM during the Pr-GBDP, it can be expected that the Pr-concentration of shell increases, grain boundary diffusion depth of Pr becomes deeper, and grain size reduces, simultaneously, and such microstructural optimizations of Pr-GBDP magnets were successfully realized by introducing 2-step CILFM-inhibited Pr-GBDP, consisting of 1st-GBDP using refractory metal (RM) compounds or alloys and 2nd-GBDP using Pr-based alloys. As a result, a very high coercivity of 2.7 T was achieved in the Nd-Fe-B magnets without HRE. Both the room temperature and high temperature magnetic properties of HRE-free magnets obtained in this work are excellent enough to replace the commercial 42UH-graded HRE-GBDP magnets. From the origin to state-of-the-art of CILFM-inhibited Pr-GBDP was described in detail based on the results obtained to date.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, heavy rare-earth free, grain boundary diffusion process, chemically induced liquid film migration, intergranular precipitates, Pr-rich shell

Pr을 사용하여 2.5 T 이상의 높은 보자력을 갖는 중희토 배제 Nd-Fe-B 소결자석을 구현할 수 있을까? : CILFM 억제형 Pr 기반 입계확산공정의 출현 및 진보

이수진[†] · 이설미[†] · 안지현[†] · 김태훈^{*} · 김수민 · 차희령 · 이정구
한국재료연구원 나노재료연구본부, 경남 창원시 창원대로 797, 51508

(2026년 5월 26일 받음, 2026년 6월 22일 최종수정본 받음, 2026년 6월 22일 게재확정)

본 논문에서는 CILFM-억제형 Pr-입계확산공정의 개념 정립부터 최신 연구 결과까지 논의하였다. 즉, Pr-rich shell 형성 기구인 chemically induced liquid film migration(CILFM)에 착안하여 개발한 새로운 Pr-입계확산공정을 통해, heavy rare-earth(HRE)에 의존하지 않고 2.5 T 이상의 고보자력을 갖는 Nd-Fe-B 소결자석을 구현한 최근의 연구결과를 보고한다. CILFM에 의한 shell 형성 거동을 기반으로, Pr-입계확산공정 동안 CILFM을 억제할 경우 shell 내 Pr 농도 증가, Pr 확산 깊이 증가, 결정립 미세화가 동시에 가능할 것으로 예상하였다. 이를 바탕으로, 내화금속-화합물 또는 -합금을 이용한 1차 입계확산공정과 Pr-기반 합금을 이용한 2차 입계확산공정으로 구성된 2-step CILFM-억제형 Pr-입계확산공정을 도입하였으며, 이를 통해 Pr-입계확산자석의 미세조직을 효과적으로 최적화하였다. 그 결과, HRE를 사용하지 않은 Nd-Fe-B 자석에서 최대 2.7 T의 매우 높은 보자력을 확보하였다. 본 연구에서 제조된 HRE-free 자석은 상온 및 고온 자기적 특성 측면에서 상용 42UH급 HRE-입계확산자석을 대체할 수 있을 정도로 우수한 특성을 나타냈다.

주제어 : Nd-Fe-B 소결자석, 중희토 완전배제, 입계확산공정, chemically induced liquid film migration, 입계석출, Pr-풍부 셸

I. 서 론

Nd-Fe-B 영구자석은, 높은 최대자기에너지적 $[(BH)_{\max}]$ 특성을 기반으로 기존의 voice coil motor(VCM) 및 가전용 소형 모터를 넘어 하이브리드-전기 자동차, 로봇, 드론용 구동 모터 등으로 응용 범위가 빠르게 확대되고 있다[1-5]. 특히, 모터의 소형화와 고효율화를 위한 핵심 소재로써의 고성능 Nd-Fe-B 영구자석의 활용 가치 및 중요도는 매우 급격하게 증가하고 있다[1-5]. Nd-Fe-B 영구자석의 우수한 자기적 특성은, 자석의 주상(main phase)인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2-14-1) 상의 높은 결정자기이방성($\mu_0 H_a$)과 포화 자화($\mu_0 M_s$)에서 기인한다[2,6,7]. 그러나, 2-14-1상의 상대적으로 낮은 큐리 온도(T_c)로 인해, 구동모터의 작동온도인 $\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 자석의 열적 비가역 감자 현상이 발생하는 것이 Nd-Fe-B 소재에 내재되어 있는 가장 심각한 문제이다[2]. 이를 해결하기 위해, Nd-Fe-B 자석의 상온 보자력($\mu_0 H_c$)을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다[2,6,7]. Nd-Fe-B 영구자석의 $\mu_0 H_c$ 을 향상시키는 대표적인 방법은, Dy 또는 Tb와 같은 중희토류(Heavy Rare-earth, HRE)를 첨가하여 HRE가 고용된 $(\text{Nd,HRE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 주상을 형성함으로써 자석의 $\mu_0 H_a$ 을 증가시키는 것이다[2-8]. 그러나 HRE 첨가는, 2-14-1상에서 HRE-Fe 원자 간 반강자성결합(antiferromagnetic coupling)을 야기하여 자석의 잔류 자화($\mu_0 M_r$)를 저하시킬 뿐만 아니라, HRE 자원의 희소성으로 인해 자석의 가격 경쟁력을 저해하는 한계가 있다[2-8]. 이로 인해, HRE 사용을 최소화하면서 Nd-Fe-B 자석의 $\mu_0 H_c$ 을 향상시키기 위한 기술 개발이 끊임없이 요구되어 왔다[2-8].

Hirota *et al.*[9]에 의해 처음 보고된 입계확산공정(Grain Boundary Diffusion Process, GBDP)은 HRE 사용량을 저감하면서 Nd-Fe-B 소결자석의 $\mu_0 H_c$ 을 향상시킬 수 있는 혁신적인 공정이다[10-28]. HRE-vapor[10,11], HRE-화합물[12, 13-20], HRE-산화물[21-23], 저융점 HRE-합금[24-28] 등 다양한 HRE 기반 확산원을 이용한 입계확산공정은 HRE를 Nd-rich 입계상을 따라 확산시킴으로써 $\mu_0 H_a$ 이 상대적으로 낮은 2-14-1 결정립 표면에 선택적으로 $\mu_0 H_a$ 가 높은 $(\text{Nd,HRE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ shell(HRE-rich shell)이 형성되도록 유도하는 공정이다[29,30]. 이 결과, 입계영역에서의 역자구 핵생성이 효율적으로 억제되어 소량의 HRE만으로도 자석의 $\mu_0 H_c$ 은 크게 향상한다[10-28]. 그러나 현재의 HRE-입계확산공정에는 물질 확산이 자석 표면에서 내부로 진행되는 공정상 특징으로 인해 HRE가 자석 심부까지 충분히 도달하지 못하는 한계점이 있으며, HRE 자원의 공급 불안 문제가 여전히 심각한 제약 요인으로 작용되고 있다[31,32]. 따라서 최근에는, HRE 원소를 사용하지 않는 HRE-free 입계확산공정에 대한 관심이 급증하고 있다[31-34].

경희토류(Light Rare-earth, LRE)인 Pr을 기반으로 한 입계확산공정은 HRE를 사용하지 않으면서도 Nd-Fe-B 자석의 높은 $\mu_0 H_c$ 을 확보할 수 있는 핵심적인 대안으로 주목받고 있다[35-43]. 왜냐하면, Pr은 LRE 원소 중에서 2-14-1의 $\mu_0 H_a$ 을 향상시킬 수 있는 유일한 원소이기 때문이다($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 $\mu_0 H_a$: ~ 8.5 T, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 $\mu_0 H_a$: ~ 7.0 T)[6]. 따라서, HRE 사용에 대한 제약이 심각해진 시점부터 현재까지, Pr-화합물[35,36], 저융점 Pr-합금[37-43] 등 여러 유형의 Pr 기반 확산원을 이용한 Pr-입계확산공정에 대한 연구가 집중되고 있다[35-43]. 이전 연구결과에 따르면, Pr-입계확산공정에 의한 $\mu_0 H_c$ 향상은 HRE-입계확산공정의 경우와 마찬가지로, 2-14-1 결정립 표면에 높은 $\mu_0 H_a$ 을 갖는 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ shell(Pr-rich shell)의 형성에 주로 기인한다[6]. 최근에는, 확산된 Pr은 결정립 표면뿐만 아니라 Nd-rich 입계상에도 용해되어 Pr 농도가 높은 두꺼운 입계상 형성을 유도하고[35-44], 이로 인해 인접한 2-14-1 결정립 간 자기교환결합(exchange coupling)이 약화됨으로써 Pr-입계확산 이후에 자석의 $\mu_0 H_c$ 이 향상한다고 보고되고 있다[35-44]. 그 결과, Pr-입계확산공정을 통해 약 0.2~0.6 T 수준의 $\mu_0 H_c$ 향상을 얻을 수 있다[35,45,46]. 그러나, 현재 HRE-입계확산공정에 의한 $\mu_0 H_c$ 증가량이 0.9~1.2 T 수준임을 고려할 때[24,47], Pr-입계확산공정에 의한 $\mu_0 H_c$ 증가량은 아직 HRE-입계확산공정을 대체하기에는 매우 부족한 상황이고, 따라서 현재까지의 Pr-입계확산자석의 상온 $\mu_0 H_c$ 수치는 (~ 2.2 T) HRE-입계확산자석이 적용되는 고온 운전 부품(e.g., 전기자동차 구동모터)에서 요구하는 최소 $\mu_0 H_c$ 수치인 2.5 T를 밑도는 수준이다. 이와 같은 Pr-입계확산의 치명적 한계를 극복하기 위해서는, Pr-입계확산자석의 미세구조 최적화를 위한 완전히 새로운 접근이 필요하다.

최근에, Pr-입계확산공정의 $\mu_0 H_c$ 향상 핵심 인자인 Pr의 입계확산깊이와 Pr-rich shell의 구조/화학적 특성을 동시에 개선할 수 있는 새로운 관점의 미세구조 제어 접근법이 제시되었다[48]. Kim *et al.*의 연구결과에 따르면[48], Pr-입계확산 공정 과정에서 Pr-rich shell은 Chemically Induced Liquid Film Migration(CILFM)에 의해 형성되며, 이 과정에서 Nd-rich 입계상이 Pr 확산원을 소모하면서 이동함에 따라 shell 형성과 동시에 결정립 조대화가 발생한다[48-50]. CILFM의 주요 구동력 중 하나는 입계 영역에서의 확산원 조성의 변화량(ΔC)이기 때문에[49,50], CILFM이 입계확산공정 동안에 일어나면, 확산원 조성의 변화가 가장 크고 급격한 자석 표면 영역에서 과도하게 두꺼운 Pr-rich shell이 형성하고, 이로 인해 자석 표면에서 결정립이 조대화 되고 Pr의 불필요한 소모가 야기되어 Pr의 확산 깊이가 얕아진다[48]. 이 때문에, CILFM을 억제하지 못하면, Pr-입계확산에 의한 자석의 $\mu_0 H_c$ 향상이 저해된다[48]. 반대로, Pr-입계확산공정 동안에 CILFM

을 억제할 경우, Pr의 입계확산깊이가 증가하고 결정립 조대화가 억제되어 공정 이후의 자석의 $\mu_0 H_c$ 증가량을 더욱 향상시킬 수 있다[48]. 또한, CILFM 억제는 Pr-rich shell의 두께를 감소시키는 동시에 shell의 Pr 농도를 증가시키는 효과를 가지며[48], 이는 입계확산자석의 $\mu_0 H_c$ 향상에 또 다른 핵심 인자로 작용한다[51]. 따라서, Pr-입계확산공정 동안에 CILFM 현상을 억제하는 것이 Pr-입계확산에 의한 자석의 $\mu_0 H_c$ 증가량을 더욱 향상시킬 수 있는 가장 효율적인 방법이다[48]. CILFM은 Pr-rich shell 형성 동안에 일어나는 ‘입계 이동 현상’이기 때문에, Pr-rich shell 형성 이전에 입계를 따라 석출상을 형성시키면, 입계 이동이 방해되어 CILFM 현상이 억제될 수 있다. 일반적으로 Ta, Ti, Zr 등 내화금속(Refractory Metal, RM)을 합금원소로 첨가하면 Nd-Fe-B 자석 내에 석출상이 형성되어 결정립 성장이 억제되지만[52-57], 기존 합금화 방식에는 석출상이 Nd-rich 입계상뿐만 아니라 2-14-1 내부에도 형성되어 역자구의 핵생성 자리로 작용할 수 있는 문제가 있다[52-57]. 또한 RM-합금화 자석에서는 석출물이 자석 표면부터 내부까지 고르게 형성되는데, CILFM이 자석 표면부에서 보다 활발하게 발생한다는 점을 고려할 때, 자석 심부에 형성된 석출상은 CILFM 억제 측면에서 불필요하다. 결론적으로, RM을 입계확산원으로 활용하여 Pr-입계확산 이전에 RM-입계확산을 수행함으로써, 자석 표면부의 입계 영역에 선택적으로 석출상을 형성하는 것이 Pr-입계확산 공정 동안의 CILFM 억제 효과를 극대화하는 방법이다. RM의 높은 용점을 고려하면, Nd-Fe-B 자석의 입계확산공정 허용온도인 900~1,000 °C의 온도에서 RM의 효율적인 입계확산을 기대하기 어렵다. 따라서, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정을 성공적으로 개발하기 위해서는, 입계확산공정온도 이하에서 용융될 수 있는 RM-X 형태의 신규 CILFM-억제제 개발이 선행되어야 한다. 본 논문에서는, 용점이 강화된 RM-불화물 또는 RM-합금 신규 물질을 CILFM-억제제로 사용하여, 기존 Pr-입계확산자석의 $\mu_0 H_c$ 한계 수치인 2.2 T를 크게 넘어서는 연구 결과를 보고한다[58,59]. Ta-F(녹는점: 96.8 °C)와 Zr-Cu(녹는점: 894 °C)와 같은 RM 기반 다양한 화합물 또는 합금을 이용한 1차 입계확산과 저융점 Pr 합금을 이용한 2차 입계확산으로 구성된 2-step 입계확산공정을 Nd-Fe-B 영구자석에 적용하여 Pr-입계확산공정 동안에 일어나는 CILFM 현상을 효과적으로 억제하였고, 이를 통해 shell의 Pr-함량 증가, Pr-입계확산깊이 증가, CILFM에 의한 결정립 성장 억제 효과를 동시에 얻을 수 있었다[58,59]. 그 결과, Pr 기반 입계확산공정으로도 HRE 기반 입계확산자석 수준인 최고 2.7 T의 높은 $\mu_0 H_c$ 특성을 구현하는 데 성공하였다[58,59]. 본 연구결과는, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정이 HRE 의존 없이 Nd-Fe-B 영구자석의 고 $\mu_0 H_c$ 를 실현하기 위한 해답임을 증명

한 결과이며, 동시에 해당 개념을 실험적으로 구현한 첫 사례이다.

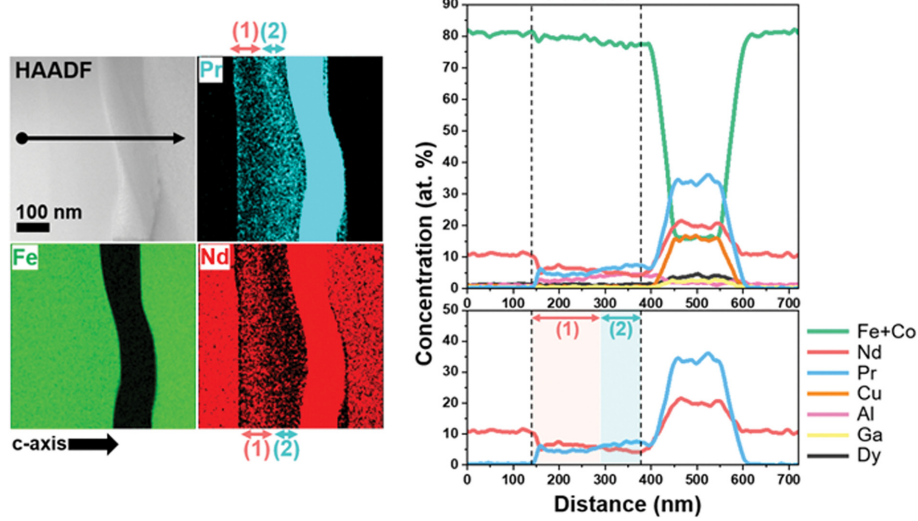
본 논문에서는, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정의 개발 근원 및 현재 수준에 대해 상세히 보고한다. 모재 자석 내 Pr 유무에 따른 Pr-확산물질 확산 거동 및 Pr-rich shell의 미세구조적 차이 분석을 통해[60], Pr-입계확산공정에서만 나타나는 독특한 Pr-rich shell 형성 기구를 규명하였고, 이를 기반으로 CILFM-억제형 입계확산공정 개발 근원에 대해 고찰하였다. 또한, 개발된 CILFM-억제형 입계확산공정이 적용된 Nd-Fe-B 영구자석의 미세구조 및 자기적 특성의 장점을 기존 Pr-입계확산공정 자석의 경우와 비교하여 논의하였다[58,59]. 최종적으로, 현재까지의 연구결과를 토대로 CILFM-억제형 Pr-입계확산공정의 개발방향에 대해 논해 보도록 한다.

II. Pr-rich shell의 형성 거동 및 기구

1. 모재 내 Pr 여부에 따른 Pr-rich shell의 형성 거동 변화

Fig. 1(a)와 1(b)는 Pr-Cu-Al-Ga(PCAG) 저융점 합금을 확산원으로 사용한 입계확산공정 이후에 Pr을 함유하지 않은 모재(Pr-free)와 6.8 wt%의 Pr을 함유한 모재(Pr-alloyed)의 100 μm 깊이에 각각 형성된 Pr-rich shell의 미세조직을 high angle annular dark field - scanning transmission electron microscope(HAADF-STEM) 및 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 이용하여 관찰한 결과이다. 확산원으로 사용된 PCAG 합금은 $\text{Pr}_{70}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Ga}_5(\text{at.}\%)$ 또는 $\text{Pr}_{86.3}\text{Cu}_{8.3}\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{3.0}(\text{wt.}\%)$ 의 조성을 갖는다. 두 시편 내 core/shell 계면은 공통적으로 facet 된 형태와 함께 Pr-조성 변화가 급격한 특징을 보인다. 이는 자석 내 형성된 Pr-rich shell이, Pr 원자의 고상 확산이 아닌 CILFM에 의해 형성되었음을 직접적으로 보여주는 결과이다[48-50]. 왜냐하면, 만약 shell이 Pr 원자의 고상 확산에 의해 형성 되었다면, Pr-rich shell의 core-shell 계면의 미세구조는, 보다 구불구불한 형태를 가질 것이며 Pr 조성 또한 완만한 변화를 보일 것이기 때문이다[48-50]. Pr mapping 및 line scan profile 분석 결과를 보면, Pr-rich shell의 두께는 PCAG-Pr-free 시편에서는 약 263.2 nm, PCAG-Pr-alloyed 시편에서는 약 438.6 nm인 것을 확인할 수 있으며, 동일 깊이(약 100 μm)에서 추가로 관찰한 10개의 shell에 대한 평균 두께 차이는 약 41.6 ± 12.3 nm로 측정되었다(not shown here). 이를 통해, 두 시편 간 shell 두께의 뚜렷한 차이는 없다는 것을 확인하였으며, 이는 모재 내 Pr의 유무가 입계확산 이후에 형성하는 Pr-rich shell의 두께에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다. 다시 말해서, Pr-rich shell 형성 동안에 CILFM에 의해 입계가 이동한 거리 (d_{CILFM})는 모재의 Pr 유무에 의존하지 않는

(a) PCAG-GBDP Pr-free



(b) PCAG-GBDP Pr-alloyed

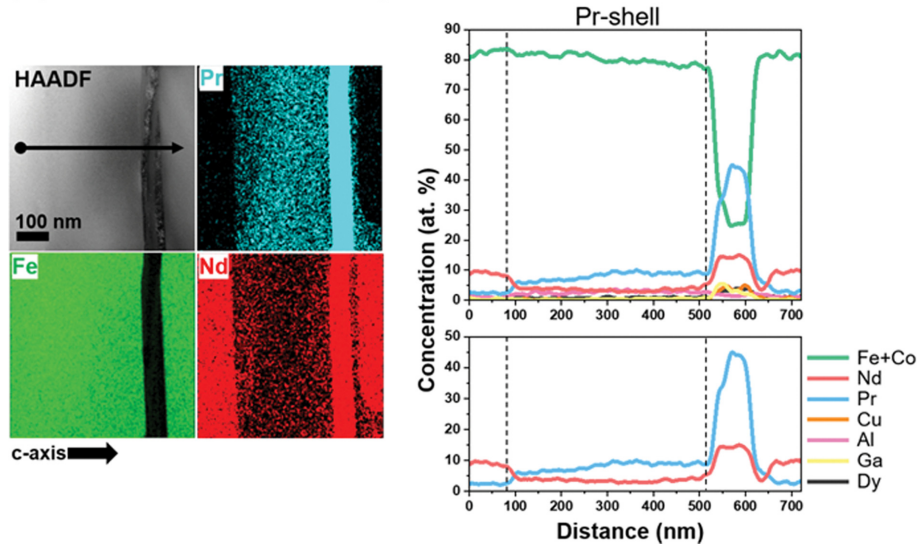


Fig. 1. (Color online) HAADF-STEM images and EDS mappings of Pr-rich shell region taken at a 100 μm depth of (a) Pr-free and (b) Pr-alloyed magnets GBD treated with PCAG. The line scan profiles obtained along the black lines on HAADF-STEM images and their enlarged views focusing on Nd and Pr are also shown in the 2nd column of figure. The figures were reconstructed from the reference [60].

다. 주목할 만한 점은, Fig. 1의 line scan profile에서 볼 수 있듯이, Pr-rich shell 내 Pr의 분포에서는 두 시편 간 확연한 차이가 관찰된다. PCAG-Pr-free 시편의 경우(Fig. 1a), shell 영역이 Pr 농도가 낮은 Low-Pr 영역 (1)과 Pr 농도가 높은 High-Pr 영역 (2) 두 개의 구역으로 구분된다. 반면, PCAG-Pr-alloyed 시편에서는 shell 내 전반적인 영역에 걸쳐 균질한 Pr 분포를 보였다. 이와 같은 시편 내 shell의 Pr 분포 차이는, 동일 깊이의 여러 입계 영역에서 제작한 TEM 시편에서도 일관되게 확인되었다(not shown here). 이를 정리 하면, 모재 내 Pr 존재 여부에 따라, CILFM에 의한 d_{CILFM} 의 차이는 발생하지 않지만, shell 내 Pr의 분포 차이를 야기

하는 뚜렷한 CILFM의 거동 변화가 발생한다. 이와 같은 Pr-입계확산공정 이후의 Pr-free 시편과 Pr-alloyed 시편에서 나타난 shell의 미세구조적 차이는, 다음과 같이 CILFM의 구동력 및 현상학적 특성을 기반으로 명확하게 설명된다.

2. CILFM 기반 Pr-rich shell의 형성 기구

Fig. 2(a)와 2(b)는 Pr-free 및 Pr-alloyed 시편에서 Pr-입계 확산공정 동안에 일어나는 CILFM에 의한 shell 형성 거동의 차이를 보여준다. Fig. 1에서 관찰된 두 시편에서의 유사한 shell 두께 형성(*i.e.*, 유사한 d_{CILFM})은, CILFM에 의해 입계 상이 이동하기 위한 구동력(ΔG_m)을 기반으로 설명할 수 있다.

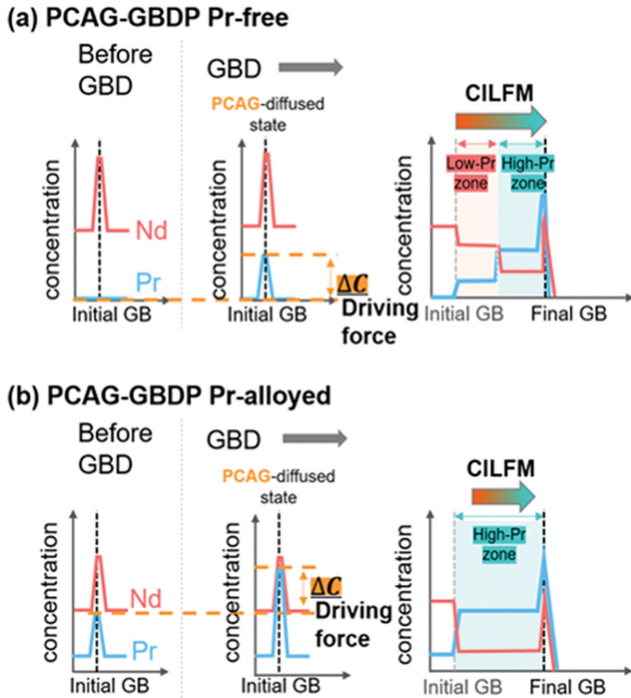


Fig. 2. (Color online) Schematic illustration of change in Nd/Pr concentration of GBP region and Pr-rich shell formation behavior of (a) Pr-free and (b) Pr-alloyed magnets during PCAG-GBDP. The figures were reconstructed from the reference [60].

CILFM의 ΔG_m 은 $\Delta G_m = \frac{EV_m}{1-\nu} \eta^2 (\Delta C)^2$ 로 정의되며, 여기서 E는 영률, V_m 은 몰 부피, ν 는 푸아송 비, η 는 격자상수 변화율, ΔC 는 입계상의 용질 농도 변화량을 의미한다[49, 50]. 위 관계식에서 확인할 수 있듯이, ΔG_m 은 ΔC 에 크게 의존하며, 이는 입계확산과정동안의 입계상 영역의 용질 농도 변화가 CILFM에 의한 입계 이동 속도(또는 거리), 즉 d_{CILFM} 를 결정하는 핵심 인자로 작용한다는 것을 의미한다. 본 실험에서, Pr-free 및 Pr-alloyed 시편에 대해 동일한 PCAG 코팅량과 입계확산공정 조건(온도 및 시간)을 적용하였으므로, 입계확산공정 동안에 일어나는 두 시편 내 입계상 영역에서의 Pr 농도 변화(ΔC)는 Fig. 2(a)와 2(b)의 주황색 점선과같이 유사할 것이라 예측하는 것이 타당하다. 이 때문에, 두 시편 간 CILFM에 의한 d_{CILFM} 또한 큰 차이를 보이지 않으며, 결과적으로 Fig. 1에서 기술한 바와 같이 Pr-입계확산 이후에 비슷한 두께의 Pr-rich shell이 두 시편 내에 형성된다. Fig. 1에서 확인된 두 시편 간 shell 내 Pr 분포의 차이는, CILFM 초기 단계에서의 입계상 영역에 존재하는 Pr의 절대량 차이에 의해 설명이 가능하다. Fig. 2(a)와 2(b)의 파란색 선으로 나타낸 바와 같이, Pr-free 시편의 경우 입계확산공정 전 모재에 Pr이 부재하여 입계확산동안 입계상 내 공급되는 Pr 양

만으로는 CILFM 초기 단계에서 온전히 Pr 만을 소모하며 shell을 형성하기 어려울 수 있다. 이로 인해, 입계상에 풍부하게 존재하는 Nd 또한 CILFM 초기단계에 shell 형성에 개입하며, 그 결과 core/shell 계면 인근에 Nd 함량이 높고 Pr 함량이 낮은 Low-Pr shell 영역이 형성된다(Fig. 1a 및 2a). CILFM을 통한 shell 형성 과정에서 shell의 조성을 결정하는 핵심 요소 중 하나는, 입계 영역에 존재하는 원소의 기지(matrix)에 대한 고용도 및 형성 에너지이다[60,61]. 따라서, $Nd_2Fe_{14}B$ 의 형성 에너지가 $Pr_2Fe_{14}B$ 보다 다소 낮은 값(각각 -0.06 eV/atom 및 -0.04 eV/atom)을 갖는 점을 고려하면 [61], 입계확산공정동안에 Nd-rich 입계상에 풍부하게 존재하는 Nd 또한 Fig. 2(a)와 같이 입계확산되는 Pr과 함께 shell 형성에 기여할 수 있다. 이러한 이유로, PCAG-Pr-free 시편에서는 입계확산공정 이후에 Low-Pr 영역(Nd와 Pr이 동시에 shell 형성에 기여한 영역)과 High-Pr 영역(Pr이 주되게 shell 형성에 기여한 영역)이 공존하는 형태의 shell이 형성된다. 반면, PCAG-Pr-alloyed 시편의 경우 Fig. 2(b)와 같이 초기 모재 내에 존재하는 Pr이 입계상 영역에도 풍부하게 고용되어 있기 때문에, Pr-입계확산공정 동안에 입계상으로 공급되는 Pr과 더해져 Pr-free 시편 대비 더 많은 양의 Pr이 입계상 영역에 존재하게 되고, 이로 인해 CILFM 동안에 shell 형성을 위해 Pr만을 소모하게 된다. 이 결과, Fig. 1(b) 및 2(b)에서와 같이, PCAG-Pr-alloyed 시편의 경우에는 입계확산공정 이후에 전 영역에 걸쳐 비교적 균일한 Pr 분포를 갖는 shell이 형성된다.

정리해 보면, PCAG-Pr-free 시편에 형성된 Pr-rich shell은 CILFM 진행 과정에서 두 개의 영역으로 구분되어 형성된다. 즉, CILFM 초기 단계에서는 입계확산된 Pr과 함께 Nd-rich 입계상에 고용되어 있는 Nd가 동시에 shell 형성에 기여하여 core/shell 계면 인근에 Pr 농도가 비교적 낮은 Low-Pr shell 영역을 형성하고, CILFM 후기 단계에서는 Pr이 주로 소비되어 입계 인근에 High-Pr shell 영역을 형성한다. 반면, PCAG-Pr-alloyed 시편에서는, 입계확산 전부터 모재 내 입계상에 존재하고 있는 Pr의 영향으로 CILFM 발생 초기부터 후기까지 Pr 만이 주되게 shell 형성에 기여하게 되어, 전 영역에 걸쳐 비교적 균일한 Pr 분포를 갖는 shell이 형성된다. PCAG-Pr-free 자석에서 나타난 독특한 Pr-rich shell 형성 거동(*i.e.*, 입계상 부근에서의 High-Pr 영역 형성)으로 인해, 역자구 핵생성 억제에 핵심인 입계상과 인접한 shell 영역에서의 Pr 농도는, Pr-free 입계확산자석의 경우(7.9 at.%)가 Pr-alloyed 입계확산자석의 경우(7.5 at.%)보다 더 높았다. 동시에, PCAG-Pr-free 시편 내 Low-Pr shell 형성으로 인해, 입

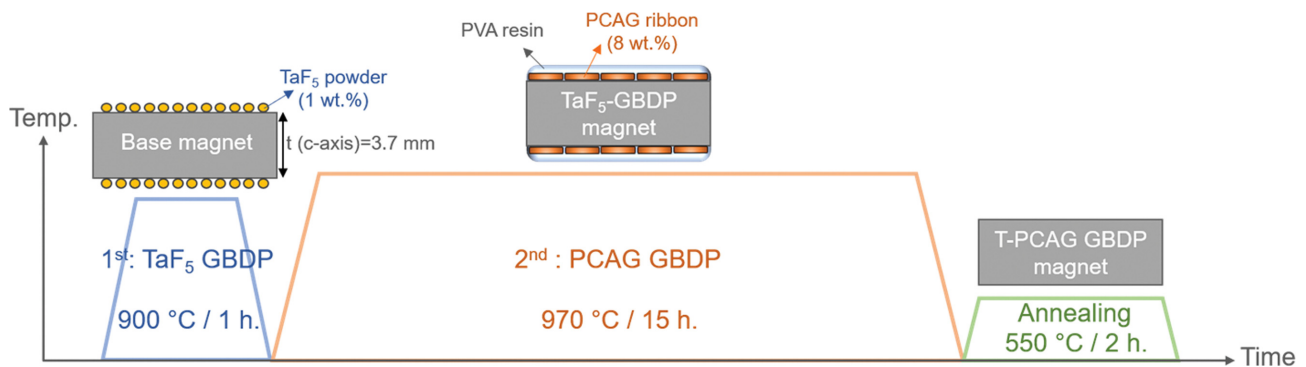


Fig. 3. (Color online) Details of CILFM-inhibited T-PCAG GBDP developed in this work.

계확산공정 동안에 shell 형성을 위해 소모되는 Pr의 절대량은 감소하여 더 많은 Pr이 자석 심부까지 깊이 확산하였다(not shown here). 결과적으로, Pr-free 자석의 보자력이 Pr-alloyed 자석보다 Pr-입계확산공정 이후에 더욱 급격하게 향상하였다(not shown here). 본 연구의 결과는, CILFM에 의한 shell 형성 거동이 shell의 구조/화학적 특성뿐만 아니라 Pr의 확산 깊이에도 큰 영향을 미치며, CILFM이 입계확산 이후 자석의 보자력을 결정하는 핵심 인자임을 직접적으로 보여준다. 따라서, CILFM 억제제를 통해 shell 두께를 얇게 제어함으로써, Fig. 1(a)의 High-Pr shell과 같이 높은 Pr 농도를 갖는 shell의 형성을 유도함과 동시에, shell 형성으로 소모되는 Pr의 양을 저감하여 자석 내부로의 Pr 입계확산 깊이를 증가시키면, Pr-입계확산공정을 통해 HRE 없이 고보자력의 Nd-Fe-B 자석을 구현할 수 있다. 다음 Section에서는, CILFM-억제형 Pr-기반 입계확산공정 개발을 통해 위와 같은 미세구조를 성공적으로 구현해 낸 연구결과에 대해 논해 보도록 한다.

III. CILFM-억제형 Pr-입계확산공정의 개발

이전 Section을 통해, Pr-입계확산공정 동안에 형성하는 Pr-rich shell의 형성 기구는 CILFM 임이 자명해졌고, CILFM 억제제를 통해 shell의 두께를 감소시키면 shell의 Pr 함량 증가와 함께 Pr의 입계확산깊이를 향상시킬 수 있음이 밝혀졌다. Pr-입계확산공정동안의 CILFM을 억제하기 위한 접근법으로는, 1) Pr-입계확산 이전에 고용점 금속 입계확산을 통해 자석 표면부의 입계에 석출물을 형성하여, 해당 입계석출물을 통해 Pr-입계확산공정동안의 CILFM에 의한 입계 이동을 방해하고, 2) Pr-기반 입계확산물질의 용점을 더욱 강하여 더 낮은 온도에서 Pr-입계확산을 진행함으로써, CILFM에 의한 입계 이동 속도를 감소시키는 것이다. 본 Section에서는, 1)의 접근법을 통해 이상적인 미세구조와 자기적 성능을 구현한 연구결과를 중점적으로 기술한다. 참고로, 본 연구에서 사용된 모든 모재는 Pr이 포함된 상용 조성을 갖는다.

1. Ta-F를 CILFM-억제제로 사용한 2-step Pr-입계확산공정

본 연구에서는, Pr-입계확산공정동안에 Pr-rich shell 형성을 위해 일어나는 CILFM 현상을 억제하기 위해, 고용점 금속 Ta 기반의 저융점 불화물(Ta-F의 융점: $\sim 97^\circ\text{C}$)을 CILFM-억제제로 채택하였다. 1차 입계확산공정을 통해 Ta-F를 Nd-Fe-B 소결자석에 확산시키고, 1차 입계확산 된 자석에 2차로 PCAG 합금을 입계확산시켰다(T-PCAG). 비교를 위해, Ta-F 입계확산공정 없이 PCAG 입계확산공정만을 수행한 자석(PCAG) 또한 준비되었다. 본 연구에서 새롭게 도입한 2-step 입계확산공정에 대한 설명이 Fig. 3에 도시되어 있다. Fig. 4는 T-PCAG 자석과 PCAG 자석의 탈자곡선을 보여준다. PCAG 자석의 경우 $\mu_0 H_c$ 이 1.85 T로, 현재까지 보고 된 통상적인 Pr-입계확산 자석의 $\mu_0 H_c$ 수준을 보였다[58]. 주목할 점은, T-PCAG 공정을 Nd-Fe-B 자석에 적용하였을 때, 기존 Pr-입계확산공정의 $\mu_0 H_c$ 증가량 수준(0.2~0.6 T)을 크게 상회하는 0.9 T의 매우 큰 $\mu_0 H_c$ 증가량이 얻어졌고[58], 이 결과 T-PCAG 공정 이후에 2.35 T의 높은 $\mu_0 H_c$ 특성이 구현되었다. Fig. 4에 나타난 T-PCAG 자석과 PCAG 자석간 $\mu_0 H_c$ 의

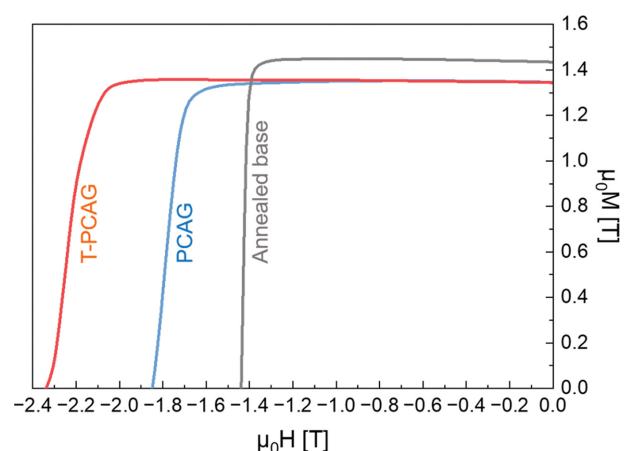


Fig. 4. (Color online) Demagnetization curves for annealed base magnets (grey line), PCAG magnets (blue line), and T-PCAG magnets (red line). The figure was retracted from the reference [58].

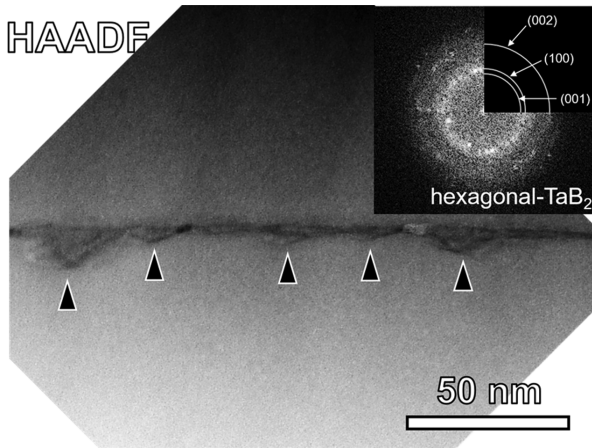


Fig. 5. (Color online) HAADF-STEM image of Nd-rich GBP located at a $\sim 100 \mu\text{m}$ depth of Ta-F-GBDP magnets. The FFT image taken from the intergranular precipitates (indicated by triangles) is also displayed on the right-upper corner of figure. The figure was retracted from the reference [58].

극명한 차이는, Ta-F를 이용한 1차 입계확산공정에 의한 미세구조 변화가 PCAG 입계확산공정 이후의 자석의 미세구조 및 보자력에 지대한 영향을 미쳤음을 의미한다. 이를 명확히 하기 위해, Ta-F 1차 입계확산공정만 적용한 샘플의 미세구조를 관찰하였다. Fig. 5는 Ta-F 입계확산자석의 $100 \mu\text{m}$ 깊이에서 촬영한 입계상 영역의 HAADF-STEM 사진을 보여준

다. Nd-rich 입계상을 따라 대략 $10\sim 30 \text{ nm}$ 크기의 석출물이 형성한 것을 확인할 수 있다. 해당 석출물의 Fast Fourier Transform(FFT) 사진을 분석 한 결과(Fig. 5의 inset), Ta-F 입계확산자석 내 형성한 입계석출물은 hexagonal-TaB₂임이 확인되었다.

Fig. 6은 T-PCAG 자석과 PCAG 자석의 자석 깊이에 따른 미세구조와 Pr 분포의 변화를 보여준다. PCAG 샘플의 경우, $50 \mu\text{m}$ 깊이에서 다소 두꺼운 Pr-rich shell 형성과 함께 조대화 된 결정립의 형성($8.24 \pm 2.26 \mu\text{m}$)이 관찰되었다; 반면, T-PCAG 샘플은 동일한 깊이에서 비교적 얇지만, 또렷한 Pr-rich shell의 형성이 관찰되었으며 결정립 크기 또한 PCAG 샘플 대비 미세($5.74 \pm 2.01 \mu\text{m}$)한 것으로 관찰되었다. 이와 같은 두 샘플의 미세구조적 차이는 $150 \mu\text{m}$ 깊이에서도 유사하게 관찰되었다. 이는, Pr-rich shell 형성 동안에 일어나는 CILFM에 의한 입계의 이동이, PCAG 자석에서는 활발한 반면 T-PCAG 자석에서는 억제되었음을 의미한다. CILFM 발생 정도의 척도가 되는 결정립 크기를 샘플의 다양한 깊이에서 조사 한 결과(Fig. 6의 2번째 열), 관찰한 모든 깊이에서 T-PCAG 자석의 결정립 크기가 PCAG 자석보다 확연하게 미세하였으며, 이를 통해 T-PCAG 자석 전체에서 CILFM 현상이 효율적으로 억제되었음을 알 수 있다. 또한, Fig. 6에 나타난 샘플 중심부에서의 BSE 사진과 Pr 맵

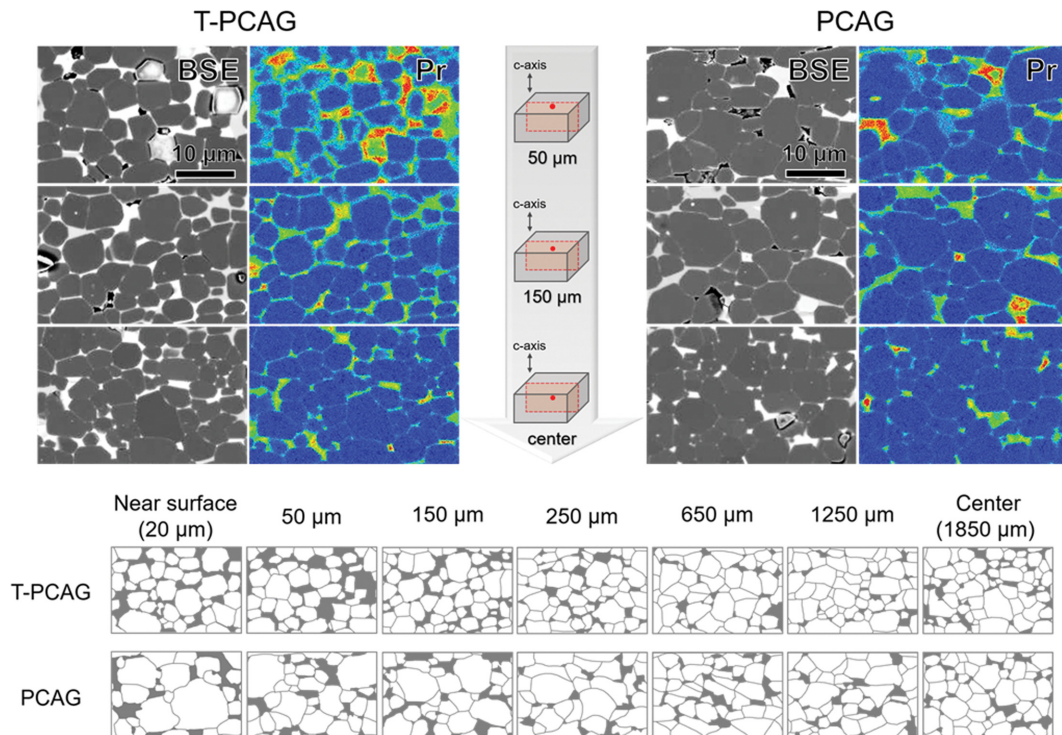


Fig. 6. (Color online) BSE images and EPMA maps for Pr of T-PCAG and PCAG magnets taken at various depths of samples. The schematic illustrations showing the grain size of samples are shown in the 2nd row of figure. The figure was reconstructed from the reference [58].

평 사진을 보면, T-PCAG 자석에서 보다 연속적인 입계와 함께 이를 따라 분포하는 뚜렷한 Pr-rich shell의 형성이 관찰되는데, 이를 통해 T-PCAG 자석에서의 Pr-확산깊이 또한 PCAG 자석 대비 더 깊은 것을 확인할 수 있다. Section II-2에서 논의했듯이, CILFM의 억제, shell의 두께 및 조성에 영향을 줄 뿐만 아니라, Pr 입계확산깊이의 향상을 유도할 수

있으며, 이는 CILFM이 억제됨에 따라 shell 형성에 개입되는 Pr의 양이 감소하여 더 많은 양의 Pr 원자가 자석 심부를 향해 입계확산하는 데에서 기인한다. Fig. 6에서 드러난 T-PCAG 샘플과 PCAG 샘플 내 Pr-rich shell의 미세구조적 차이를 더 명확히 관찰하기 위해, 두 샘플 내 shell 영역의 HAADF-STEM 분석을 수행하였다. Fig. 7(a)는 샘플들의

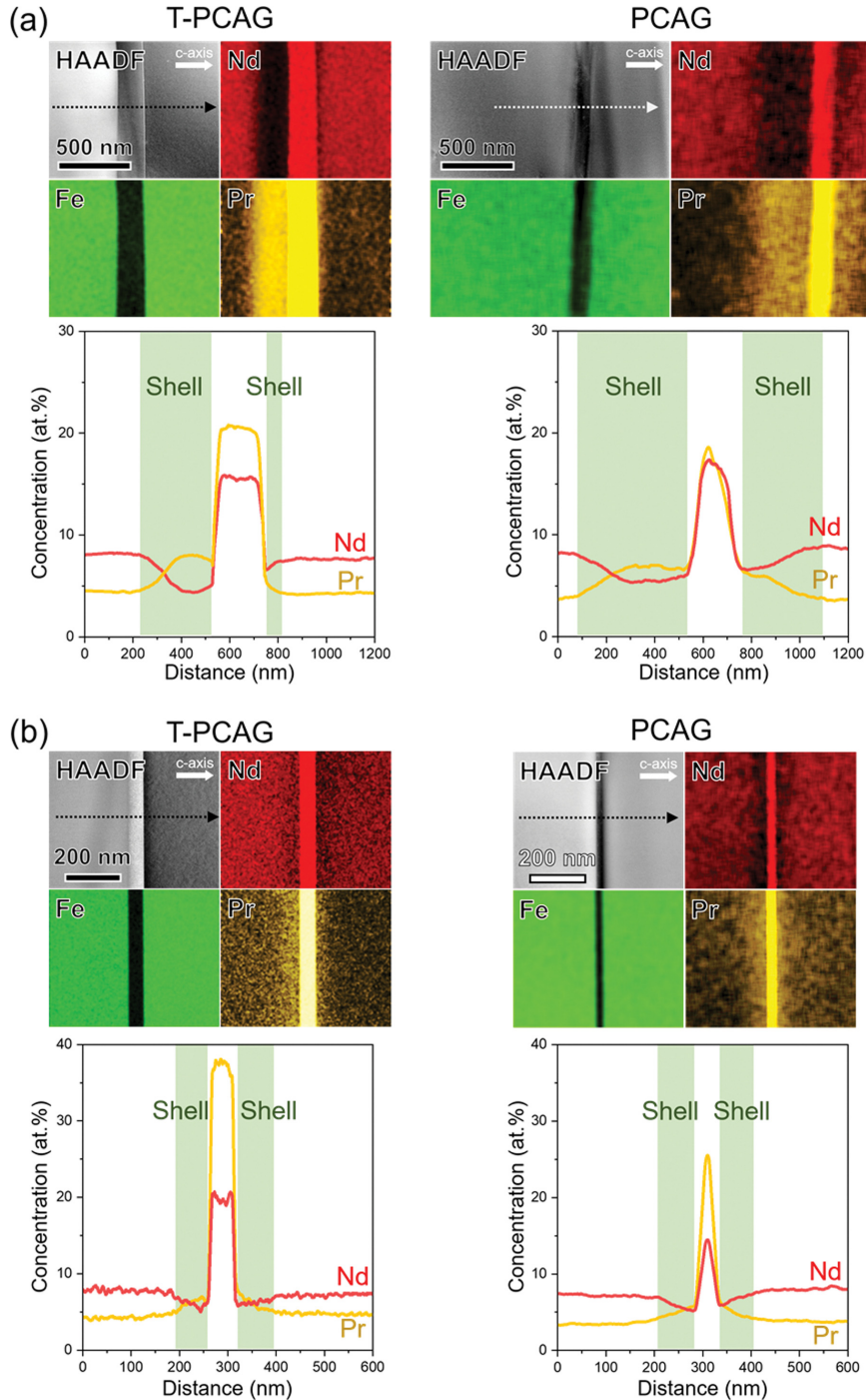


Fig. 7. (Color online) HAADF-STEM and EDS mapping images of Pr-rich shell and Nd-rich GBP formed at a ~150 μm depth (a) and a center (b) of T-PCAG and PCAG magnets. The figure was reconstructed from the reference [58].

150 μm 깊이에 형성된 Pr-rich shell의 STEM, EDS 맵핑, 그리고 line scan profile 사진을 나타낸다. Fig. 6에서 기술한 바와 같이, T-PCAG 샘플에 더 얇고 Pr 농도가 높은 Pr-rich shell이 형성한 것을 명확히 확인할 수 있다. T-PCAG 샘플에 형성된 shell의 두께와 Pr 농도는 각각 310 nm와 7.9 at.%(입계의 좌측에 형성된 shell), 50 nm와 5.1 at.%(입계상의 우측에 형성된 shell)로 측정되었고, PCAG의 경우에는 각각 450 nm와 5.7 at.%(입계상의 좌측에 형성된 shell), 270 nm와 4.8 at.%(입계의 우측에 형성된 shell)로 측정되었다. 각 샘플에서의 shell 형성에 소모된 Pr의 양을 추측하기 위해, TEM 분석을 통해 얻은 Pr의 line scan profile 데이터를 적분하여 shell 영역의 면적을 계산 한 결과(not shown here), CILFM이 활발하게 일어난 PCAG 샘플의 경우에는 1080, CILFM이 억제된 T-PCAG 샘플의 경우에는 750이었다. 즉, CILFM이 억제되면 더 적은 양의 Pr만으로 더 얇고 Pr 함량이 높은 이상적인 shell을 형성할 수 있고[58], 따라서 CILFM이 주로 일어나는 자석 표면부에서 shell 형성에 기여하는 Pr의 양이 저감 되어, 더 많은 양의 Pr이 자석 심부로 확산할 수 있다. Fig. 7(b)는 샘플들의 중심부에서 관찰한 입계상 영역의 미세구조를 보여준다. 두 샘플 모두 입계상 양 측면에 Pr-rich shell이 형성하였다. 하지만, T-PCAG 샘플의 중심부에 형성한 shell의 Pr 함량이 PCAG 샘플의 경우보다 더 높았다. 그뿐만 아니라, Nd-rich 입계상의 두께 및 Pr 함량 또한 T-PCAG 샘플의 경우가 PCAG 샘플의 경우보다 더 두껍고 더 높았다. 이는 앞서 예측한 대로, Pr의 입계확산 깊이가 PCAG 보다 T-PCAG 자석에서 더 깊다는 것을 직접적으로 보여주는 결과이다. 정리해 보면, T-PCAG 자석에서는, Ta-F 1차 입계확산공정을 통해 입계상을 따라 형성한 hexagonal-TaB₂ 석출상으로 인해 PCAG 2차 입계확산공정 동안의 CILFM 억제 현상이 발생하였고, 이로 인해 더 얇고 Pr 함량이 높은 이상적인 Pr-rich shell이 형성함과 동시에 Pr의 입계확산깊이 또한 향상하였다. 이 결과, Pr-rich shell 영역의 $\mu_0 H_c$ 가 증가하고, 자기적으로 취약한 입계확산 자석의 중심부 영역마저 자기적으로 강화되어, 기존 Pr-입계확산자석의 $\mu_0 H_c$ 한계를 뛰어넘는 2.35 T의 높은 $\mu_0 H_c$ 이 구현될 수 있었다.

본 연구결과는 CILFM-억제형 Pr-기반 입계확산공정 개발을 통해, 기존 Pr-입계확산공정의 한계를 넘어, HRE 의존 없이 Nd-Fe-B 영구자석에서 고 $\mu_0 H_c$ 를 구현한 첫 사례이다. 하지만, CILFM-억제형 입계확산공정의 핵심인 CILFM-억제제를 선택하는데 있어서, Ta-F는 최선의 선택은 아닌 것으로 보인다. 왜냐하면, Ta-F는 대기 및 수분에 대한 민감성으로 인해 취급이 어렵고, F와 자석 내 Nd-rich 상의 높은 반응성으로 인해 자석의 $\mu_0 H_c$ 에 악영향을 끼치는 Nd-O-F 상이 자

석 표면부에 형성하기 때문이다(not shown here). 이를 극복하기 위해, 허용가능한 입계확산공정 최대 온도인 1,000 °C 미만에서 용융될 수 있는 RM-X계 합금형 CILFM-억제제를 탐색하였고, Zr-Cu, Zr-Ni, Zr-Fe, Ti-Cu, Ti-Ni계 합금이 도출되었다. 이 중, 가장 우수한 효과가 나타난 Zr-Cu 합금 CILFM-억제제를 활용한 Pr-입계확산공정 관련 연구결과를 다음 Section에서 기술하겠다.

2. Zr-Cu 합금을 CILFM-억제제로 사용한 2-step Pr-입계 확산공정

본 연구에서는, CILFM 억제제로써 Zr-Cu(ZC)를 1차 입계 확산공정 물질로 채택하였다. Nd-Fe-B 자석 내 Cu의 함량이 과하면 자석의 자기적 성능이 감소하기 때문에[62], Pr-기반의 2차 입계확산공정 물질의 조성은 기존 PCAG에서 Cu를 제외한 Pr-Al-Ga(PAG)로 재설계하였다. Fig. 8은 PAG를 입계확산 한 자석(PAG 자석)과 1차로 ZC 합금을 입계확산하고 2차로 PAG 합금을 입계확산한 자석(ZC-PAG 자석)의 자기적 특성을 나타낸다. PAG 자석의 경우, 기존 Pr-입계확산 자석의 $\mu_0 H_c$ 한계치인 2.2 T를 소폭 상회 하는 $\mu_0 H_c$ 을 나타냈다(2.26 T). 이는, 본 연구를 위해 설계된 PAG 합금 내 Al의 함량이 기존 대비 높아, 입계확산공정 이후에 Al이 2-14-1에 고용되어 $\mu_0 H_a$ 를 다소 향상시켰기 때문으로 추측된다[63]. 주목해야 하는 점은, ZC-PAG 입계확산공정을 통해, 기존 HRE-입계확산을 통해서만 구현가능한 2.5 T 이상의 매우 높은 $\mu_0 H_c$ 를 구현하는데 성공했다는 것이다. ZC-PAG 자석의 $\mu_0 H_c$ 과 $\mu_0 M_r$ 은 각각 2.74 T와 1.30 T이며, 이는 전기자동차 구동모터에 적용되는 상용 42UH급 HRE-입계확산자석의 자기적 성능과 동등한 수준이다.

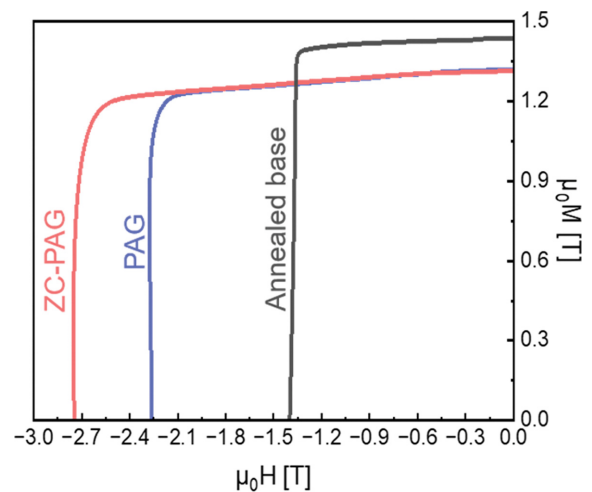


Fig. 8. (Color online) Demagnetization curves for annealed base (grey), PAG (blue), and ZC-PAG magnets. The figure was retracted from the reference [59].

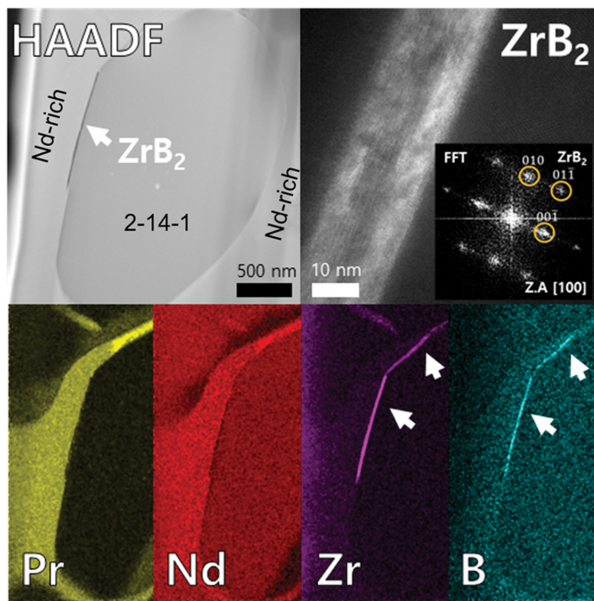


Fig. 9. (Color online) HAADF-STEM, bright-field TEM, and EDS mapping images taken at the region where the intergranular precipitates are formed on the surface of 2-14-1 grains. The FFT image is shown in the inset of bright-field TEM image. The figure was reconstructed from the reference [59].

ZC-PAG 자석의 거시적인 미세구조 분석 결과(not shown here), Section III-1에서 기술한 T-PCAG 자석의 미세구조적 특징과 큰 차이를 보이지 않았다. 즉, 자석 표면영역의 결정립 크기가 미세화되었고, 더 얇고 Pr 농도가 높은 shell이 자석 전체에 형성되었으며, Pr의 입계확산깊이 또한 증가되었다. 이는, 합금 형태의 ZC 물질을 CILFM-억제제로 사용하여 Pr-입계확산공정동안의 CILFM 현상이 효과적으로 억제되었다는 것을 입증한다. 그렇다면, ZC 합금은 1차 입계확산을 통해 자석 내부로 확산하여 어떠한 형태의 석출상을 형성하였을까? Fig. 9는 ZC-PAG 자석의 50 μm 깊이에서 촬영된 HAADF-STEM, HR-TEM, 그리고 EDS 매핑 사진을 나타낸다. ZC 1차 입계확산공정의 영향으로, 침상 형태의 입계석출상이 형성한 것을 명확히 확인할 수 있다(Fig. 9의 흰색 화살표). 침상 석출물의 장축이 Nd-rich 입계상과 2-14-1 상 간 계면에 평행하게 형성하였고, 이를 통해 CILFM 억제에 근원이 되는 Zener pinning이 효율적으로 일어났음을 예상할 수 있다 [64]. FFT 분석 결과(Fig. 9의 우측상단 사진), 해당 석출상은 hexagonal 형태의 ZrB_2 임을 확인할 수 있다. 결국, CILFM-억제제로써 ZC를 선택함으로써, 자석 내 형성하는 석출물의 형상 및 결정구조만 바뀌었을 뿐, CILFM 억제 효과 및 이를 통한 미세구조 개선효과는 동일하게 재현되었다. 다만, 앞에서 언급했듯이, T-PCAG 공정의 CILFM-억제제인 Ta-F가 갖는 오염 및 Nd-rich 상과의 반응 문제로 인해, T-PCAG 공정이 갖는 $\mu_0 H_c$ 향상 잠재력이 온전히 구현되지 못

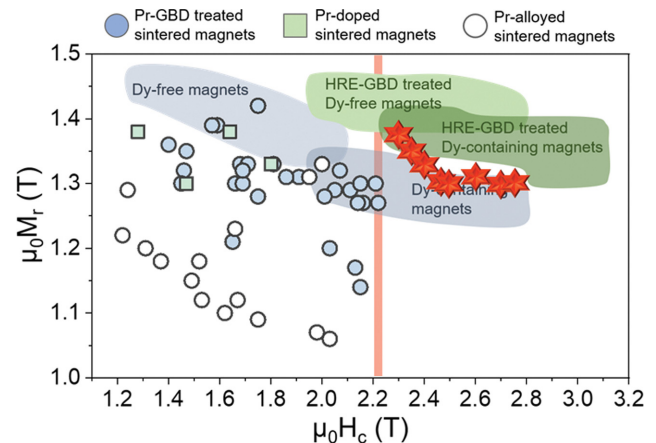


Fig. 10. (Color online) Coercivity and remanence of Pr-GBD treated (blue circles), Pr-doped (green squares), and Pr-Fe-B (white circles) sintered magnets [58]. The green and blue areas correspond to hard magnetic properties of commercial magnets.

한 반면, 본 공정의 CILFM-억제제인 ZC 합금은, Ta-F가 갖는 문제점 및 한계점을 내재하고 있지 않기 때문에 더 큰 폭으로 자석의 $\mu_0 H_c$ 을 향상 시킨 것으로 예상된다(ZC-PAG의 $\mu_0 H_c$ 증가량: 1.3 T). 또한, 앞서 언급한 ZC 합금 이외에 합금형 CILFM-억제제로써 활용 가능한 Zr-Ni 또는 Zr-Fe의 경우는, 해당 합금에 포함되어 있는 강자성(ferromagnetic) 성질의 Ni 또는 Fe의 영향으로, 입계확산공정 이후에 Nd-rich 입계상의 자기모멘트를 증가시킬 여지가 있고, 이로 인해 2-14-1 주상 간 자기교환결합으로 인한 $\mu_0 H_c$ 저하가 유발될 수 있지만[65,66], ZC 합금의 경우, 합금 내 Cu는 반강자성(antiferromagnetic) 성질을 띠기 때문에 입계확산공정동안에 Nd-rich 입계상에 고용되면 입계상의 자기모멘트를 감소시키고 자석의 자기적 차폐구조를 더욱 견고히 하여 자석의 $\mu_0 H_c$ 을 추가적으로 향상 시킬 수 있다. 즉, CILFM 억제에 의한 자석의 결정립 크기 감소, 얇고 Pr 농도가 높은 shell 형성, Pr-입계확산깊이 향상의 미세구조 개선 효과는 동일하게 구현되더라도, CILFM-억제제의 형태 및 구성 원소에 따라 최종 $\mu_0 H_c$ 특성에는 조금씩 차이가 날 수 있고, 결론적으로 본 연구에서 적용한 ZC 합금이 CILFM-억제형 Pr-기반 입계확산공정에 최적의 CILFM-억제제이다(Fig. 10).

Fig. 11은 annealed base, PAG, ZC-PAG 자석의 $\mu_0 H_c$ 온도 의존성(β)을 나타내는 그림으로써, CILFM-억제형 입계확산공정의 또 하나의 중요한 장점을 보여준다. Annealed base 자석의 경우 β 는 $-0.62\%/^{\circ}\text{C}$ 로, 현재까지 보고된 상용소재와 비슷한 수준의 β 값을 보였다. 자석의 β 값은 PAG 입계확산 이후에 소폭 개선되어 $-0.60\%/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타냈다. 이는, HRE-입계확산자석의 β 인 $-0.4 \sim -0.55\%/^{\circ}\text{C}$ 수치에 미치지 못하는 결과로써, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 갖는 낮은 β 특성에서 기인

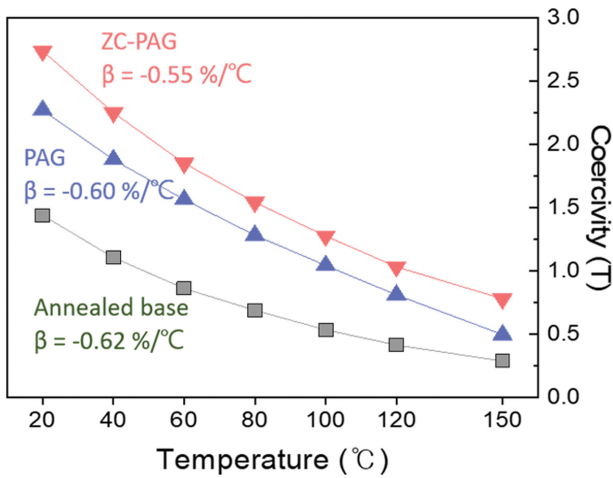


Fig. 11. (Color online) Temperature dependence of coercivity for annealed base (grey), PAG-GBDP (blue), and ZC-PAG-GBDP (red) magnets. The figure was reconstructed from the reference [59].

하는 Pr-입계확산공정에 내재된 치명적인 단점이다[67]. 흥미로운 점은, ZC-PAG 입계확산공정 이후에 자석의 β 가 HRE-입계확산자석 수준인 $-0.55\%/^{\circ}\text{C}$ 로 향상하였다는 것이다. 이전 연구결과에 의하면, Nd-Fe-B 자석의 결정립 균질도가 개선되고 결정립 크기가 미세화되면, 자석의 β 값이 향상된다[68]. 특히, 거시적인 관점에서 벌크자석의 자기적 취약 영역인 자석 표면부의 결정립이 미세화되면, 자석 표면의 탈자된 결정립에서 발생하는 떠돌이 자장(stray field)의 세기가 감소하여 자석의 유효감자율(N_{eff})이 감소하고 β 가 향상한다[68]. 따라서, Fig. 11과 같이, ZC-PAG 자석, 즉 CILFM이 억제된 Pr-입계확산자석의 β 가 향상하는 원인은, 앞에서 기술하였듯이 CILFM이 가장 활발히 일어나는 자석 표면부의 CILFM 억제를 통한 결정립 미세화이고, 따라서, Pr-입계확산 공정에서 CILFM을 억제하는 것은 상온뿐만 아니라 고온에서도 높은 $\mu_0 H_c$ 을 확보하기 위한 핵심 전략이다. 결론적으로, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정은 기존 Pr-입계확산공정이 HRE-입계확산공정을 대체하는 데 있어 가장 큰 장벽이었던 상온 $\mu_0 H_c$ 의 한계 및 고온에서의 급격한 $\mu_0 H_c$ 저하문제를 동시에 해결할 수 있는 혁신적인 공정이다. 따라서, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정은, 가까운 미래에 고온 안정형 고성능 영구자석을 제조하는데 있어서 HRE의 의존도에서 완벽하게 벗어날 수 있는 가장 효과적인 공정으로 자리매김할 것이라 믿어 의심치 않는다.

IV. 결 론

본 연구에서는, 새로운 Pr-기반 입계확산공정을 적용하여 중희토류 의존 없이 2.5 T 이상의 고보자력을 갖는 Nd-Fe-B

소결자석을 구현할 수 있음을 실험적으로 증명하였다. Pr-입계확산자석의 보자력에 지대한 영향을 미치는 Pr-rich shell의 미세구조를 면밀히 분석함으로써 shell의 형성기구가 CILFM임을 명확히 하였고, CILFM의 현상학적 특징에서 얻은 영감을 토대로, Pr-rich shell의 Pr 농도 증가 효과, Pr의 확산 깊이 증가 효과, 결정립 미세화 효과를 동시에 얻을 수 있는 CILFM-억제형 Pr-기반 입계확산공정을 개발하였다. 이 결과, CILFM-억제를 위해 Zr-Cu 합금을 이용한 입계확산공정 후 Pr-입계확산공정을 수행하였을 때, 기존 단일 Pr-입계확산공정이 적용된 자석의 보자력 한계치인 2.2 T를 넘어, 2.74 T의 매우 높은 보자력이 중희토류 사용 없이 구현되었으며, 이때 얻어진 자기적 성능은, 전기자동차 구동모터에 적용되는 상용 42UH급 중희토-입계확산자석의 자기적 성능에 버금간다. 또한 가지 주목할 만한 점은, CILFM 억제를 통한 자석 표면부의 결정립 미세화를 통해서, 보자력 온도 의존성 또한 기존 Pr-입계확산자석의 한계인 $-0.60\%/^{\circ}\text{C}$ 를 넘어 상용 중희토-입계확산자석 수준인 $-0.55\%/^{\circ}\text{C}$ 로 개선되었다는 점이다. 이는, CILFM-억제형 Pr-기반 입계확산공정이, 고온에서 안정적이고 매우 높은 보자력을 갖는 Nd-Fe-B 영구자석을 제조하는데 있어서 중희토류의 의존에서 벗어날 수 있는 가장 효과적인 공정이라는 것을 직접 증명한 결과이다.

본 논문은, CILFM-억제형 Pr-입계확산공정의 개념을 정립하고 이를 공정으로 구현하는데 성공한 최초의 보고로서, 중희토류 사용 없는 전기자동차 구동모터용 초고성능 Nd-Fe-B 영구자석 실현에 대한 청사진을 제시하였다는 데에서 의미가 매우 크다. 본 기술이, 머지않은 미래에, 오랫동안 대안이 없었던 기존 입계확산공정을 대신하여 고성능 Nd-Fe-B 영구자석 제조 분야의 차세대 핵심 공정으로 자리매김할 것이라 믿는다.

감사의 글

This research was partly supported by the Nano & Material Technology Development Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Science and ICT (RS-2023-00282096).

References

- [1] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 785 (1987).
- [2] K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scr. Mater. **67**, 530 (2012).
- [3] K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scr. Mater. **151**, 6 (2018).
- [4] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sanakar, and J. P. Liu, Adv. Mater. **23**, 821 (2011).

- [5] Y. Matsuura, J. Magn. Magn. Mater. **303**, 344 (2006).
- [6] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and S. Hirosawa, J. Appl. Phys. **57**, 4094 (1985).
- [7] J. M. D. Coey, Scr. Mater. **67**, 524 (2012).
- [8] D. H. Kim, A. S. Kim, T. H. Lim, and T. S. Jang, J. Magn. **14**, 27 (2009).
- [9] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. **42**, 2909 (2006).
- [10] T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, Acta Mater. **172**, 139 (2019).
- [11] M. Korent, X. Tang, H. Sepehri-Amin, K. Hioki, K. Ž. Soderžnik, S. Kobe, T. Ohkubo, and K. Hono, Scr. Mater. **205**, 114207 (2021).
- [12] T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, Acta Mater. **93**, 95 (2015).
- [13] S. H. Lee, Y. D. Kim, and D. H. Kim, J. Magn. **29**, 291 (2024).
- [14] W. Q. Liu, C. Chang, M. Yue, J. S. Yang, D. T. Zhang, J. X. Zhang, and Y. Q. Liu, Rare Met. **36**, 718 (2017).
- [15] R. Liu, P. Qu, T. Zhou, W. Pan, M. Li, Q. Huang, and Z. Zhong, J. Magn. Magn. Mater. **536**, 168091 (2021).
- [16] X. Cao, L. Chen, S. Guo, R. Chen, G. Yan, and A. Yan, Scr. Mater. **116**, 40 (2016).
- [17] M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, and S. Goto, Phys. Rev. Lett. **112**, 126103 (2014).
- [18] S. Sawatzki, I. Dirba, H. Wendrock, L. Schultz, and O. Gutfleisch, J. Magn. Magn. Mater. **358**, 163 (2014).
- [19] F. Xu, L. Zhang, X. Dong, Q. Liu, and M. Komuro, Scr. Mater. **64**, 1137 (2011).
- [20] M. Soderžnik, M. Korent, K. Z. Soderžnik, M. Katter, K. Üstüner, and S. Kobe, Acta Mater. **115**, 278 (2016).
- [21] K. H. Bae, T. H. Kim, S. R. Lee, S. Namkung, and T. S. Jang, J. Appl. Phys. **112**, 093912 (2012).
- [22] P. Zhao, Y. Bai, W. Ma, Y. Wang, B. Xin, S. Lou, and Q. Wang, J. Therm. Spray Technol. **31**, 477 (2022).
- [23] S. Fu, M. Yan, B. Zhang, Z. Wei, and Y. Liu, Mater. Lett. **280**, 128555 (2020).
- [24] Z. Wang, T. T. Sasaki, Y. Une, T. Ohkubo, and K. Hono, Acta Mater. **248**, 118774 (2023).
- [25] K. Lu, X. Bao, M. Tang, G. Chen, X. Mu, J. Li, and X. Gao, Scr. Mater. **138**, 83 (2017).
- [26] L. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Yano, A. Kato, N. Sakuma, T. Shoji, and K. Hono, Scr. Mater. **129**, 44 (2017).
- [27] H. W. Chang, G. T. Lin, Y. J. Wong, W. M. Huang, and W. C. Chang, AIP Adv. **11**, 025001 (2021).
- [28] Y. J. Wong, H. W. Chang, Y. I. Lee, W. C. Chang, C. H. Chiu, and C. C. Mo, AIP Adv. **9**, 125238 (2019).
- [29] R. Ramesh and K. Srikrishna, J. Appl. Phys. **64**, 6406 (1988).
- [30] S. Bance, H. Oezelt, T. Schrefl, G. Ciuta, N. M. Dempsey, D. Givord, M. Winklhofer, G. Hrkac, G. Zimanyi, O. Gutfleisch, T. G. Woodcock, T. Shoji, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe, Appl. Phys. Lett. **104**, 182408 (2014).
- [31] Y. I. Lee, Y. J. Wong, H. W. Chang, and W. C. Chang, J. Magn. Magn. Mater. **478**, 43 (2019).
- [32] W. Chen, Y. L. Huang, J. M. Luo, Y. H. Hou, X. J. Ge, Y. W. Guan, Z. W. Liu, Z. C. Zhong, and G. P. Wang, J. Magn. Magn. Mater. **476**, 134 (2019).
- [33] J. He, J. Cao, Z. Yu, W. Song, H. Yu, M. Hussain, and Z. Liu, Metals **11**, 1434 (2021).
- [34] V. Galkin, R. Kuchi, S. J. Kwon, T. H. Kim, J. G. Lee, J. R. Jeong, and D. Kim, J. Magn. **29**, 1 (2024).
- [35] W. Chen, J. Jin, S. Ren, B. Peng, L. Zhou, C. Wu, G. Liu, and M. Yan, Mater. Charact. **190**, 112073 (2022).
- [36] Y. Liu, J. Jin, X. Wang, and M. Yan, J. Alloys Compd. **868**, 159154 (2021).
- [37] M. Tang, X. Bao, K. Lu, L. Sun, J. Li, and X. Gao, Scr. Mater. **117**, 60 (2016).
- [38] G. Chen, X. Bao, K. Lu, X. Lv, Y. Ding, M. Zhang, C. Wang, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **477**, 17 (2019).
- [39] K. Lu, X. Bao, M. Tang, L. Sun, J. Li, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **441**, 517 (2017).
- [40] P. Qu, F. Li, S. U. Rehman, L. He, X. Yu, Q. Huang, M. Yang, and J. Li, Materials **14**, 2583 (2021).
- [41] H. Zeng, Z. Liu, W. Li, J. Zhang, L. Zhao, X. Zhong, H. Yu, and B. Guo, J. Magn. Magn. Mater. **471**, 97 (2019).
- [42] Z. Wei, X. Zhang, C. Zeng, Z. Yu, J. Cao, H. Yu, J. He, and Z. Liu, J. Magn. Magn. Mater. **589**, 171593 (2024).
- [43] M. Yan, W. Chen, J. Jin, Y. Liu, H. Chen, S.P. Ringer, J. Xu, Y. Hou, M. Yue, and X. Liu, Acta Mater. **231**, 117873 (2022).
- [44] J. Jin, W. Chen, M. Bu, L. Zhou, B. Peng, W. Li, and M. Yan, Acta Mater. **257**, 119175 (2023).
- [45] M. Komuro, Y. Satsu, and H. Suzuki, IEEE Trans. Magn. **46**, 3831 (2010).
- [46] C. Zhu, X. Liu, X. Kan, Y. Liu, and L. Wang, J. Supercond. Nov. Magn. **36**, 1977 (2023).
- [47] S. Kim, D. S. Ko, H. S. Lee, D. Kim, J. W. Roh, and W. Lee, J. Alloys Compd. **780**, 574 (2019).
- [48] T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Koyama, Y. Fujikawa, M. Miwa, Y. Enokido, T. Ohkubo, and K. Hono, Scr. Mater. **178**, 433 (2020).
- [49] H. K. Rang, S. Hackney, and D. N. Yoon, Acta Metall. **36**, 695 (1988).
- [50] D. N. Yoon, Annu. Rev. Mater. Sci. **19**, 43 (1989).
- [51] T. Oikawa, H. Yokota, T. Ohkubo, and K. Hono, AIP Adv. **6**, 056006 (2016).
- [52] A. Yan, X. Song, and X. Wang, J. Magn. Magn. Mater. **169**, 193 (1997).
- [53] T. S. Chin, C. H. Lin, Y. H. Huang, J. M. Yau, S. J. Heh, and F. D. King, IEEE Trans. Magn. **29**, 2788 (1993).
- [54] X. Bao, X. Gao, J. Zhu, and S. Zhou, J. Rare Earths **29**, 939 (2011).
- [55] K. H. Bae, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, J. Alloy. Compd. **673**, 321 (2016).
- [56] Z. Qiaoying, C. Renjie, L. Zhuang, G. Shuai, Y. Aru, and L. Dong, Rare Met. Mater. Eng. **44**, 2376 (2015).
- [57] M. Itakura, K. Sugiyama, H. Akamine, M. Nishida, M. Nakamura, T. Mizoguchi, and T. Iriyama, J. Alloy. Compd.

- 887**, 161244 (2021).
- [58] S. M. Lee, G. Kim, K. S. Lee, S. Kim, T. H. Kim, S. H. Lee, D. H. Kim, W. Lee, and J. G. Lee, *Acta Mater.* **285**, 120660 (2025).
- [59] J. H. An, S. M. Lee, S. M. Kim, T. H. Kim, T. H. Kim, and J. G. Lee, *Proceedings of the Korean Magnetism Society Conference* **35**, 115 (2025).
- [60] S. Lee, G. Kim, S. Kim, T. H. Kim, K. H. Bae, D. H. Kim, K. S. Lee, and J. G. Lee, *Mater. Des.* **260**, 115179 (2025).
- [61] J. He, B. Zhou, X. Liao, and Z. Liu, *J. Mater. Res. Technol.* **28**, 2535 (2024).
- [62] O. M. Ragg and I. R. Harris, *J. Alloy. Comp.* **256**, 252 (1997).
- [63] E. Girt, Z. Altounian, I. P. Swainson, C. Lupien, and J. Yang, *Physica B: Condens Matter* **241-243**, 651 (1997).
- [64] T. Chakrabarti and S. Manna, *Comput. Mater. Sci.* **154**, 84 (2018).
- [65] Z. Xiong, B. Zheng, S. Guo, S. Cao, S. Zheng, Z. Jia, G. Ding, R. Chen, and A. Yan, *Materials Letters* **358**, 135674 (2024).
- [66] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, *Acta Mater.* **60**, 819 (2012).
- [67] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **59**, 873 (1986).
- [68] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Gruber, T. Schrefl, and K. Hono, *Scr. Mater.* **89**, 29 (2014).