

Microstructural Control of Nd-Fe-B Sintered Magnets *via* Grain Boundary Diffusion Using Light Rare-Earth-Based Alloys

Ye Ryeong Jang and Wooyoung Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Republic of Korea

(Received 24 May 2026, Received in final form 17 June 2026, Accepted 18 June 2026)

Recently, grain boundary diffusion process (GBDP) with light rare-earth (LRE) elements has attracted considerable attention for the efficient utilization of rare-earth resources and reduction of material costs. Among the LRE, La possesses advantages including high natural abundance and low raw-material cost; however, its application has been limited because the $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase exhibits low magnetocrystalline anisotropy and saturation magnetization. Nevertheless, recent studies have suggested various GBDP strategies that utilize the preferential segregation behavior of La into the grain boundary phase rather than the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ main phase, enabling simultaneous control of grain boundary microstructures and reduction of heavy rare-earth consumption. Notably, La is considered as a promising element for suppressing abnormal grain growth induced by chemically induced liquid film migration (CILFM) associated with the formation of shells. In this study, the microstructural and magnetic property changes of Nd-Fe-B sintered magnets subjected to grain boundary diffusion using La-Al-Cu and Pr-Al-Cu diffusion sources were comparatively investigated. The influence of GBD behavior of La on the shell formation, CILFM, and magnetic properties of magnets were systematically analyzed. Based on the results, the applicability and future research directions of La-based LRE-GBDP technology will be discussed for developing high-performance and cost-effective Nd-Fe-B sintered magnets.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, grain boundary diffusion process, light rare earth, heavy rare earth free

경희토류 기반 합금의 입계확산을 활용한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세조직 제어 연구

장예령 · 이우영*

연세대학교 나노소재연구실, 서울특별시 서대문구 연세로 50, 03722

(2026년 5월 24일 받음, 2026년 6월 17일 최종수정본 받음, 2026년 6월 18일 게재확정)

최근 희토류 자원의 효율적 활용과 비용 절감을 위해 경희토류(LRE)를 활용한 입계확산공정(GBDP)이 주목받고 있다. LRE 원소들 중, La는 풍부한 매장량과 낮은 원재료 비용이라는 장점을 가지지만, $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 낮은 결정자기이방성과 포화자화로 인해 Nd-Fe-B 영구자석 제조에는 활용이 제한되어 왔다. 그러나 최근 연구에서는 La이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 주상보다 입계상에 우선적으로 편석되는 특성을 기반으로, 입계 미세조직 제어와 경희토류 사용량 저감을 동시에 달성하기 위해 GBDP를 통한 La의 활용법이 제안되었다. La는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 에 대한 고용도가 낮아, GBDP 동안에 shell 형성과 함께 수반되는 화학적으로 유도된 액상막 이동(CILFM)에 의한 비정상 결정립 성장을 억제할 수 있는 유망한 원소로 고려된다. 본 논문에서는 La-Al-Cu 및 Pr-Al-Cu 확산원을 적용한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세조직 및 자기적 특성 변화를 비교 분석하고, La의 입계 편석 거동이 shell 형성, CILFM 억제 및 자기특성 변화에 미치는 영향을 고찰하였다. 이를 통해 고성능·저비용 Nd-Fe-B GBDP 소결자석 제조를 위한 La 기반 LRE-GBDP 기술의 활용 가능성과 향후 연구 방향을 제시하고자 한다.

주제어 : Nd-Fe-B 소결자석, 입계확산, 경희토류, 중희토 배제

I. 서 론

Nd-Fe-B 영구자석은 우수한 경자성 성질(최대에너지적, 보자력, 잔류자화)을 바탕으로 전기자동차, 풍력 발전, 가전제품 및 전자기기와 같은 첨단 산업 분야의 필수적인 소재로 널리 활용되고 있다[1]. 그러나 보자력(H_{ci})의 열적 안정성은 상대적으로 낮아, 전기차용 구동 모터와 같이 150 °C 이상의 온도에서 작동하는 부품에 적용하기 위해서는 상온 보자력을 충분히 높여야 한다. $Nd_2Fe_{14}B$ (2:14:1) 상의 Nd를 Tb나 Dy와 같은 중희토류(Heavy Rare-earth, HRE)로 치환하면 2:14:1 상의 결정자기방성(H_a)이 증가하여 자석의 보자력이 향상한다[2]. 그러나, HRE 원자와 Fe 원자 간의 반강자성 결합으로 인한 자석의 잔류자기(B_r) 및 최대에너지적 $\{(BH)_{max}\}$ 의 감소 문제와 자원의 수급 불안정성으로 인해 Nd-Fe-B 영구자석에서의 HRE 사용은 매우 제한된다[3,4]. HRE 사용을 저감함으로써 위의 문제를 보완하기 위한 방안으로, 결정립계 확산 공정(Grain Boundary Diffusion Process, GBDP)이 2006년에 제안되었다[5]. GBDP는 결정립계를 따라 자석 내부로 HRE 원소를 확산시켜 주상 표면에 HRE 풍부 셸(HRE-rich shell)을 형성한다. 이때 형성된 HRE-rich shell은 HRE가 Nd의 일부를 치환한 $(Nd, HRE)_2Fe_{14}B$ 상으로 $Nd_2Fe_{14}B$ 상보다 더 높은 H_a 를 가진다. 따라서, GBDP는 역자구 핵생성이 우선적으로 발생하는 결정립 표면 부근의 H_a 를 국부적으로 증가시켜 역자구의 핵생성을 억제함으로써 적은 양의 HRE 사용으로 자석의 보자력을 향상시킨다[6,7]. 하지만 HRE에 대한 공급 리스크는 여전히 주요 관심사이며, 이에 따라 최근에는 HRE 원소를 사용하지 않는 HRE-free GBDP 개발에 대한 연구가 관심을 받고 있다. Akiya 연구팀은 소결 및 열간 변형 Nd-Fe-B 벌크 자석의 HRE-free GBDP 개발을 위해 경희토류(Light Rare-Earth, LRE) 기반의 Nd/Pr-Cu 공정 합금 확산물질을 GBDP에 처음 도입했다[8]. HRE 원소의 GBDP와 달리, LRE 원소의 GBDP에 의한 보자력 향상은 주로 Nd-rich 입계상의 형상 및 화학적 조성 개선에 기인한다. 젖음성이 좋은 저융점 공용 합금의 확산은 입계상과 2:14:1 상 사이의 계면을 매끄럽게 만들어 결정립 표면의 결합 밀도를 줄이고 역자구의 핵생성을 억제한다[9-12]. 또한, Nd, Pr, Cu와 같은 상자성 원소가 농축된 Nd-rich 입계상은 인접한 결정립 간의 자기 교환 결합(exchange coupling)을 약화시켜 인접 결정립으로의 역자구 전파를 지연시킬 수 있다[9-12]. 이에 따라, 보자력 향상을 위한 다양한 경희토류 기반 확산원으로 La-Al-Cu, NdCu, PrCu, Pr-Al-Cu, Pr-Nd-Al 등이 연구되었다[9-15]. 그 중에서도 Pr 함유 합금은 입계상의 미세조직을 변화시킬 뿐만 아니라 고이방성 Pr 풍부 셸(Pr-rich shell)을 형성하여, Nd나 La 기반 합금보다 보자력을

향상시키는데 훨씬 효과적인 것으로 밝혀졌다[12,15,16]. 그러나 shell 형성 과정에서 발생하는 화학적 유도 맥락 이동(Chemically Induced Liquid Film Migration, CILFM) 현상으로 인해 결정립 성장이 일어나 자석의 보자력 향상이 제한되고 각형비가 저하되는 문제가 보고되었다[12]. 반면 La 기반 저융점 합금은 $La_2Fe_{14}B$ 상의 불안정성 때문에 La가 shell을 형성하지 않고 입계상에만 편석되어 CILFM이 일어나지 않을 수 있다[15]. 또한, 희토류 광물 내 비교적 큰 비중을 차지하는 La은 다른 희토류 원소에 비해 경제적 가치가 낮은 부산물로 간주되어왔으나 최근 가치 향상을 위한 여러 가지 방안이 검토되면서 GBDP에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다[15-20]. 하지만 La 기반 합금의 GBDP를 통한 보자력 상승 폭은 약 2.2 kOe에 불과하며, 그 근본 원인은 아직 불분명하다[15,17].

본 연구에서는 LRE-Al-Cu(LRE = La 또는 Pr) 합금의 확산이 Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성 및 미세조직 발달에 미치는 영향을 비교 조사하였다. 특히 확산 원소에 따른 셸 형성 메커니즘과 결정립계상의 미세구조 변화를 규명하고, 이를 CILFM 현상의 관점에서 고찰하였다. 나아가 La의 역할을 재조명함으로써, LRE의 활용을 통해 HRE 사용 없이 우수한 자기적 특성을 확보할 수 있는 GBDP 전략을 제시하고자 한다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 (Nd, Pr)-Fe-B계 상용 소결자석(48M 등급, 12.5 mm × 12.5 mm × 5 mm, Advanced Technology & Materials Co., Ltd.)을 모재로 사용하였다. 자석 표면의 산화층을 제거하기 위해 2% 질산(HNO_3) 용액에서 20초간 에칭을 실시하였다. GBDP 소스로는 멜트 스피닝(Melt-spinning) 공법으로 제조된 저융점 3원계 $LRE_{70}Al_{20}Cu_{10}$ (LRE = La 또는 Pr) 리본 합금을 사용하였다. 약 60 μm 두께의 합금 리본을 자석 크기에 맞춰 절단한 후, 폴리비닐알코올(PVA)을 이용하여 자석의 배향 방향(c축)에 수직인 상·하면에 부착하였다. 코팅에 사용된 리본의 평균 질량은 자석 대비 약 2.1 wt.%로 조절하였다. 최적의 GBDP 온도를 결정하기 위해, 합금 리본이 부착된 자석을 진공 분위기에서 750~900°C 범위의 다양한 온도로 1시간 동안 GBDP한 후 500°C로 3시간 동안 열처리를 수행하였다. 비교를 위해, 확산 소스를 도포하지 않은 상태에서 800°C로 1시간 및 500°C에서 3시간 동안 동일하게 열처리한 자석 또한 준비하였으며, 이를 ‘어닐링 자석(Annealed magnet)’으로 명명하였다. 제조된 자석의 상온 감자 곡선은 B-H loop tracer(Permagraph C-300, Magnet-Physik)를 이용하여 측정하였다. 자석의 미세조직 및 확산 원

소의 분포는 각각 전계 방사형 전자 탐침 미세 분석기(FE-EPMA; JXA 8530F, JEOL)와 전계 방사형 주사 투과 전자 현미경(FE-STEM; Talos F200X, Thermo Fisher Scientific)을 사용하여 분석하였다.

III. 실험 결과 및 논의

1. LAC-입계확산 및 PAC-입계확산이 자석의 보자력, 잔류자화, 그리고 각형비에 미치는 영향

Fig. 1(a)~(c)는 GBDP 온도에 따른 Nd-Fe-B 자석의 H_{ci} , B_r , 그리고 $(BH)_{max}$ 의 변화를 나타낸 것이다. 비교를 위해 소결 직후(as-sintered) 및 열처리(annealed) 된 자석의 자기적 특성을 각각 검은색 및 회색 점선으로 표시하였다. Fig. 1(a)를 통해, 가장 높은 H_{ci} 값을 얻을 수 있는 최적 GBDP 온도는 $La_{70}Al_{20}Cu_{10}$ (LAC)와 $Pr_{70}Al_{20}Cu_{10}$ (PAC) 모두 800 °C 인 것을 알 수 있다. 최적 조건에서 LAC GBDP 자석(LAC-GBDP)과 PAC GBDP 자석(PAC-GBDP)의 H_{ci} 증가는 각각 6.4 kOe 및 3.3 kOe였으며, 이는 PAC가 LAC보다 자석의 H_{ci} 향상에 더욱 효과적인 확산원임을 의미한다. 그러나 Fig. 1(b)와 (c)에서 나타난 바와 같이, PAC-GBDP는 B_r 및 $(BH)_{max}$ 가 급격하게 감소하였다.

기존의 경희토류(LRE) 기반 합금GBDP 연구에 따르면, LRE 원소가 입계상에 농축되면 비강자성 Nd-rich 상의 체적분율이 증가하여 H_{ci} 는 향상되는 반면 B_r 및 $(BH)_{max}$ 는 저하되는 경향을 보인다[9-15]. 따라서 Fig. 1(a)~(c)에서 관찰된 PAC-GBDP의 자기적 특성 변화는 예측 가능한 결과이다. 그러나 LAC-GBDP의 경우 미미한 B_r 의 감소와 함께 H_{ci} 가 향상되었다는 점이 주목할 만하다. $La_2Fe_{14}B$ 상의 고유 자기적 특성을 고려할 때, 만약 La이 2:14:1 상 내부로 확산되어 Nd를 치환하였다면 LAC 확산 이후 Nd-Fe-B 자석의 H_{ci} 와 B_r 은 모두 감소했을 것이다[21]. 그러나 LAC-GBDP의 H_{ci} 는 3.3 kOe 증가한 반면 B_r 은 단지 0.2 kG 감소하는 데 그쳤

다. 이는 LAC 확산원이 자석 내 2:14:1 주상의 고유 자기적 특성에 영향을 미치지 않는 독특한 확산 거동을 나타냄을 시사한다. 또한 Fig. 1(d)에서 확인할 수 있듯이, LAC-GBDP의 감자곡선의 각형비(Squareness factor, SF)는 98%로, PAC-GBDP(86%)보다 현저히 우수하였다. RE-rich shell 형성 과정에서 CILFM에 의해 결정립 성장이 발생하면 결정립 크기 균일성이 저하되어 자석의 SF는 감소한다[22-24]. 따라서 LAC-GBDP에서 나타난 우수한 SF로부터 CILFM에 의한 비정상적인 결정립 성장이 발생하지 않았을 것이라 유추할 수 있다. 즉, LAC 확산원 내 La, Al, Cu는 shell 형성에 기여하지 않으며, 앞서 언급한 바와 같이 2:14:1 주상의 고유 자기적 특성에도 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. LAC-GBDP에서 나타난 우수한 B_r 및 SF의 원인을 규명하기 위해, LAC-GBDP와 PAC-GBDP의 미세조직을 분석하고 비교하였다.

2. LAC-입계확산 자석과 PAC-입계확산 자석 간 미세구조적 차이: LAC의 독특한 입계확산거동

Fig. 2는 LAC-GBDP 및 PAC-GBDP의 표면으로부터 50 μm 깊이에서 관찰한 후방 산란전자(BSE) 이미지와 EPMA 원소 분포 맵을 나타낸 것이다. 해당 깊이에서 PAC-GBDP의 평균 결정립 크기는 7.912 μm 로 LAC-GBDP(5.632 μm) 및 열처리된 자석(5.476 μm) 보다 훨씬 크다. 또한, PAC-GBDP의 입계는 굴곡진 형태를 나타낸 반면, LAC-GBDP의 입계는 비교적 평탄한 형태를 유지하였다. 입계의 굴곡을 동반한 결정립 성장은 GBDP 과정 중 CILFM이 발생한 자석에서 나타나는 대표적인 미세조직적 특징으로 알려져 있다[15,16,22]. 즉, 이러한 미세조직적 차이는 CILFM이 PAC-GBDP에서만 발생하였음을 직접적으로 보여주는 결과이다.

CILFM은 shell을 형성하며 진행되기 때문에, Fig. 2(b)에서와 같이 shell 구조 역시 PAC-GBDP 자석에서만 관찰되었다. PAC-GBDP 자석의 Pr 맵에서는 Pr이 농축된 shell이 결정립 표면에 뚜렷하게 형성된 것을 확인할 수 있으며, PAC 확산

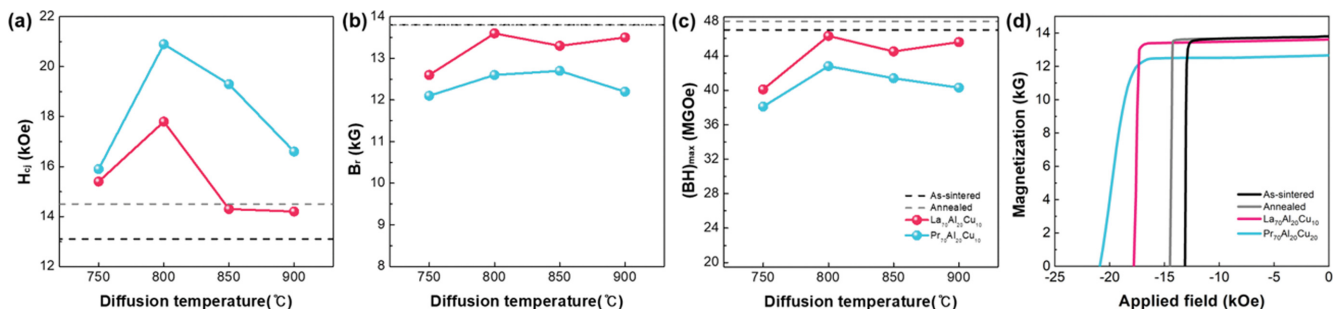


Fig. 1. (Color online) (a) Intrinsic coercivity (H_{ci}), (b) remanence (B_r), and (c) maximum energy product $\{(BH)_{max}\}$ of Nd-Fe-B sintered magnets GBDP treated with $LRE_{70}Al_{20}Cu_{10}$ (LRE = La and Pr) alloys as a function of diffusion temperatures. (d) Demagnetization curves of the magnets optimally GBDP treated with $LRE_{70}Al_{20}Cu_{10}$ (This figure reproduced with permission from Ref. [15]).

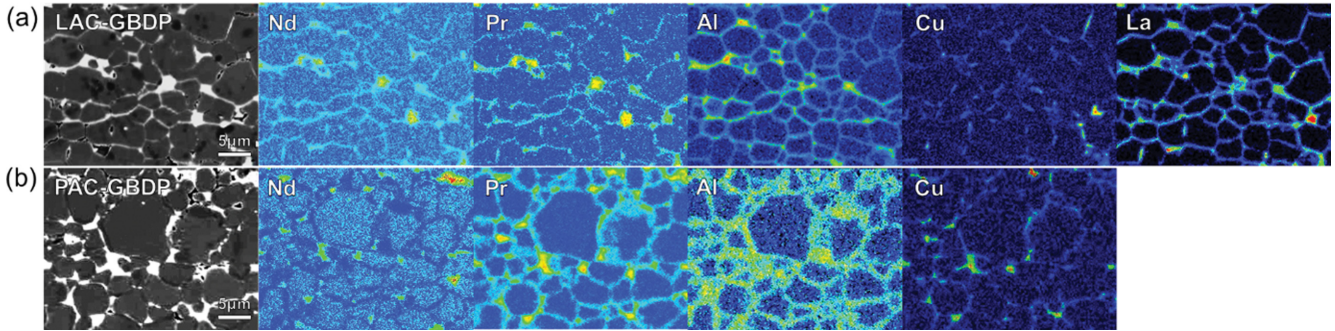


Fig. 2. (Color online) Cross-sectional BSE-SEM images and EPMA mapping results of Nd, Pr, Fe, Al, Cu and La elements were obtained in (a) LAC-GBDP and (b) PAC-GBDP at a depth of 50 μm from the magnet surface.

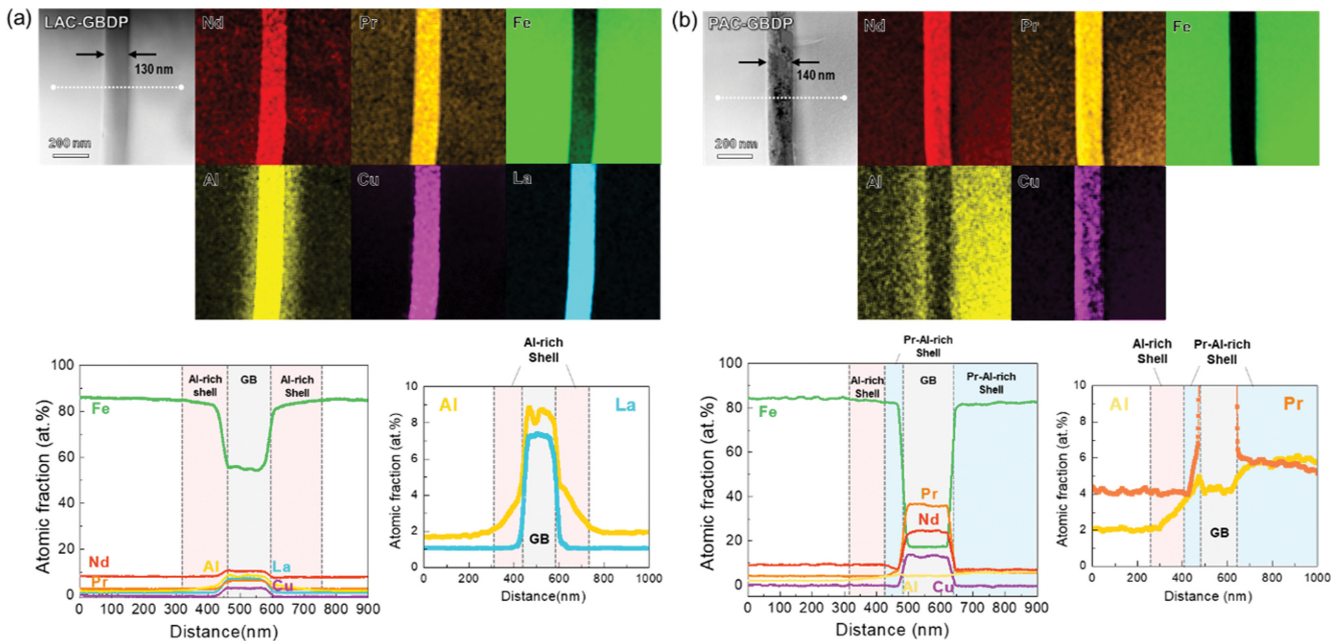


Fig. 3. (Color online) HAADF-STEM images and EDS elemental near the GBP of (a) LAC-GBDP and (b) PAC-GBDP magnets at a depth of 50 μm from the magnet surface. Line concentration profiles performed across the GBP along the white dotted line marked in the HAADF-STEM images (This figure reproduced with permission from Ref. [15]).

원 내 Al 또한 shell 형성에 함께 기여하여 최종적으로 Pr-Al-rich shell이 형성된 것으로 나타났다. 반면, LAC-GBDP 자석에서는 이러한 shell 구조가 관찰되지 않았으며, La, Al 및 Cu 원소는 2:14:1 결정립 내부나 표면층이 아닌 입계상에 따라 분포하는 경향을 보였다.

입계상 영역을 보다 자세히 확인하기 위해 고각 환형 암시야 주사투과전자현미경(HAADF-STEM) 분석을 수행하였다. Fig. 3은 2:14:1 결정립의 c-plane에 형성된 입계상의 HAADF-STEM 이미지와 에너지 분산형 분광분석(EDS) 맵을 나타낸 것이다. 이미지 내 흰색 점선을 따라 수행한 line scan 분석 결과를 그림 하단에 함께 제시하였다. Fig. 2에서 확인된 바와 같이, LAC-GBDP에서 La는 Cu와 함께 입계상 내에 집중적으로 분포하였다. La의 원자 반경(0.195 nm)은 Nd

(0.185 nm)보다 크기 때문에, 2:14:1 상에서 La 치환에 필요한 에너지는 양의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[25]. 또한, Cu 역시 2:14:1에 대한 고용도가 거의 0에 가깝다[26]. 따라서 La와 Cu는 shell 형성에 참여하지 않고 Fig. 3(a)와 같이 입계상 내부에 우선적으로 고용되는 경향을 나타낸다. LAC 확산원에 포함된 대부분의 Al 역시 우측의 확대된 프로파일에서 확인할 수 있듯이 결정립 표면보다는 입계상에 편석된 것이 관찰되었다.

LAC가 입계상에 편석되는 이러한 경향은 Fig. 1에서 관찰된 B_r 감소 최소화 및 H_j 향상의 주요 원인으로 작용한 것으로 보인다. 또한, LAC-GBDP에서는 CILFM에 의한 비정상적인 결정립 성장이 발생하지 않으며, 그로 인해 Fig. 1에서와 같이 자석의 SF 역시 유지되는 것으로 판단된다[22-24,

27]. LAC는 shell을 형성하지 않으므로 2:14:1 상의 고유 포화자화(M_s)에 영향을 주지 않고 입계상의 미세조직만 변화시켰다. 따라서, GBDP 후 입계상의 두께는 약 130 nm까지 증가하였으며, 입계상 내 희토류(RE), Cu 및 Al 농도 역시 각각 14.3, 1.1 및 1.9 at.%에서 25.7, 3.2 및 8.7 at.%로 증가하였다. 그 결과 Fig. 1에서와 같이 H_{ci} 는 3.3 kOe 증가한 반면, B_r 은 단지 0.2 kG 만이 감소했다.

한편, Fig. 2(a)의 EPMA 이미지와는 달리, LAC-GBDP 내 입계상의 양측에서 약 150 nm 두께의 매우 얇은 Al-rich shell이 형성한 것을 Fig. 3(a)에서 확인할 수 있다. 기존 연구에 따르면, 2:14:1 상 내 Al의 고용은 H_a 를 증가시키는 것으로 알려져 있다[28]. 따라서 2:14:1/GBP 계면에 형성된 이러한 얇은 Al-rich shell 또한 LAC-GBDP의 H_{ci} 향상에 기여하는 요인 중 하나로 볼 수 있다. PAC-GBDP에서는 입계상의 양측에서 Pr-Al-rich shell 및 Al-rich shell이 관찰되었다. 입계상의 좌측은 Pr-Al-rich 영역과 Al-rich 영역으로 구분되었으며, Pr-Al-rich shell의 Pr 및 Al 농도는 각각 약 6.7 at.% 및 4.9 at.%였고, Al-rich shell의 경우 각각 4.2 at.% 및 3.9 at.%로 나타났다. 입계상의 우측에서는 Pr 및 Al 농도가 각각 6.5 at.% 및 5.9 at.%인 Pr-Al-rich shell이

관찰되었다. Pr-Al-rich shell 형성을 위해 Pr과 Al이 2:14:1 상 내부로 고용되면서, 결정립 표면 영역의 H_a 는 크게 증가한 것으로 예측된다[28,29]. 또한 Fig. 3(b)의 line scan 농도 프로파일에서 확인할 수 있듯이, PAC-GBDP의 입계상 내 Fe의 농도는 LAC-GBDP보다 훨씬 낮았으며, 이는 PAC-GBDP 내 입계상의 자화가 LAC-GBDP 보다 더 낮음을 의미한다. 그 결과 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 PAC-GBDP에 의한 자석의 H_{ci} 증가는 LAC-GBDP의 경우 보다 더 높은 수치를 나타냈다. 그러나 Fig. 2(b) 및 Fig. 3(b)에서 확인할 수 있듯이, 다량의 Al이 2:14:1 상 내부로 고용되고 비강자성 입계상의 두께가 크게 증가함에 따라 B_r 은 급격히 감소하였다. 또한 Fig. 2에서 설명한 바와 같이, PAC-GBDP에서는 CILFM에 의한 비정상적인 결정립 성장이 발생하였으며, 이로 인해 SF 및 $(BH)_{max}$ 가 저하된 것으로 보인다.

Fig. 4는 CILFM에 대한 명확한 미세조직적 증거와 Pr 및 Al이 CILFM에 기여하는 메커니즘에 대해 논의하기 위해 PAC-GBDP에서 관찰된 굴곡진 입계상의 HAADF-STEM 이미지와 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다. EDS 원소 맵핑 결과를 통해 입계를 따라 양측으로 비대칭적인 Pr-Al-rich shell 형성이 확인되었다. 흥미롭게도 Fig. 4(a)의 검은 삼각형

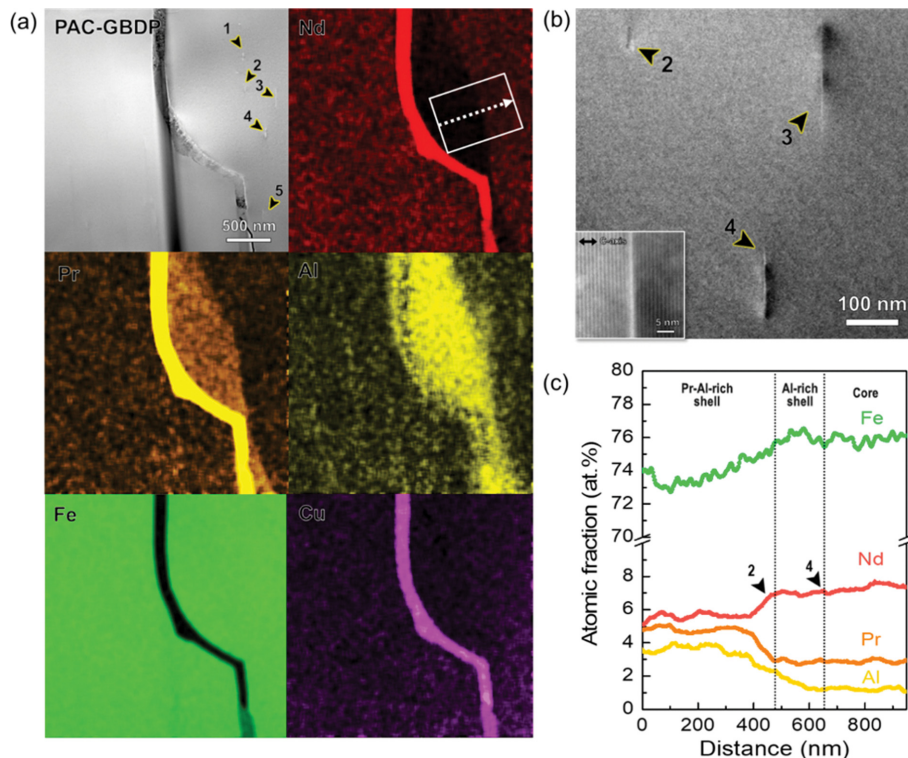


Fig. 4. (Color online) Structural and compositional analysis of the asymmetric shell observed in the PAC-GBDP (a) HAADF-STEM image and EDS elemental maps, (b) High-magnification HAADF-STEM image taken from the area indicated by the arrow in (a). The inset shows an enlarged HAADF-STEM image of the planar defect. (c) line concentration profiles performed across the core-shell interface along the white dotted line marked in the Nd map (This figure reproduced with permission from Ref. [15]).

으로 표시된 바와 같이, core-shell 계면 근처에서 여러 개의 평면 결함(planar defect)이 관찰되었다. Fig. 4(b)는 해당 planar defect의 고배율 HAADF-STEM 이미지를 나타낸 것이다. 2:14:1 결정 내부에서 (001) 방향의 planar defect가 관찰되었으며, core/shell 계면에서 주기적인 2:14:1 층의 불연속적 배열이 확인되었다. 기존의 CILFM 관련 연구에 따르면, 이러한 입계 영역 부근에서의 planar defect의 형성이 CILFM 발생의 명확한 증거가 되며, defect의 위치는 core/shell 계면, 즉 초기 입계상 위치와 일치한다[15,16,22,27]. Fig. 4(c)는 Nd 맵 상의 흰색 점선을 따라 planar defect를 가로지르는 Nd, Pr, Al 및 Fe의 선 농도 프로파일을 나타낸다. 각 원소의 농도 변화에 따라 Pr-Al-rich shell, Al-rich shell 및 core에 해당하는 영역과 defect 2와 4의 위치가 정확히 일치하였다. Fig. 4c의 결과와 CILFM의 현상학적 특징을 고려해 볼 때, Defect 4에서는 GBDP된 Al이 먼저 소비되면서 Al-rich shell 형성이 시작되고, 이후 defect 2에서부터는 Pr과 Al이 함께 소비되면서 Pr-Al-rich shell 형성이 진행되는 것으로 예상할 수 있다. Core/Al-rich shell 계면 위치는 defect 1 및 4와, Al-rich shell/Pr-Al-rich shell 계면은 defect 2 및 5와 대응되었다. 2:14:1 상 내에서 Al과 Pr이 각각 Fe 및 Nd를 치환할 때의 치환 에너지를 고려하면, 2:14:1 상 내로의 Al고용은 Pr 보다 훨씬 안정적인 것으로 알려져 있다[29]. 또한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 상 안정성은 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 보다 높은 것으로 보고되었다[29]. 따라서 CILFM에 의한 shell 형성 과정에서 확산된 Al이 먼저 소비되어 Al-rich shell을 형성하고, 이후 Pr이 shell 형성에 참여하여 Pr-Al-rich shell이 형성되는 것으로 판단된다.

한편, LAC-GBDP에서는 이러한 미세조직적 특징이 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 2:14:1 상에 대한 고용도가 낮은 La의 활용이 CILFM을 억제하는 동시에, 상자성 원소가 축적된 입계상을 형성하는 효과적인 방법이 될 수 있음을 시사한다. 기존 연구 결과에 따르면, RE-rich shell의 이방성은 shell 내 RE 농도에 크게 의존하는 것으로 보고되었다[16]. 따라서, 얇은 Pr-rich shell을 형성하는 Pr-GBDP는 두꺼운 shell을 형성하는 HRE-GBDP보다 유리한 특성을 가질 수 있으며, 이는 CILFM의 억제를 통해서도 달성될 수 있다. 즉, CILFM을 억제함으로써 shell 내 Pr 농도를 효과적으로 증가시킬 수 있다면, 보다 높은 H_{cj} 향상이 가능할 것으로 기대된다.

La는 2:14:1 상보다는 입계상에 우선적으로 분포하며, 입계 젖음성 향상과 함께 보다 균일한 HRE 확산을 유도하는 것으로 보고된 바 있다[15,18-20]. 따라서, 이러한 La의 특성을 활용하여 Ce-La-Tb-Cu와 같은 혼합 확산원을 적용함으로써 HRE 사용량을 저감하면서도 보자력 향상을 도모하려는 연구가 활발히 수행되고 있다[18-20]. 이는 La의 첨가가 RE-rich

shell 형성 과정에서 CILFM에 의해 유도되는 결정립 성장과 희토류 원소의 국부적인 소모를 완화함으로써 보다 균일한 shell 구조 형성에 기여한 것으로 확인된다.

결론적으로, 높은 H_a 를 갖는 RE-rich shell을 형성할 수 있는 저용점 확산원에 La를 합금화하는 전략은 CILFM에 의한 결정립 성장을 억제하고, shell 내 RE 농도를 증가시키는 동시에 확산원의 비용을 절감할 수 있는 효과적인 방법이 될 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 La-Al-Cu(LAC) 및 Pr-Al-Cu(PAC)를 입계 확산한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세조직 및 자기적 특성을 비교하였다. PAC-GBDP는 높은 결정자기이방성(H_a)을 갖는 Pr-Al-rich shell 형성으로 인해 보자력(H_{cj})이 향상되었으나, CILFM에 의한 비정상적인 결정립 성장으로 인해 잔류자화(B_r)와 squareness factor(SF)가 저하되었다.

반면 LAC-GBDP의 경우, La의 2:14:1 상 내 고용도가 낮기 때문에 확산원이 주상보다 RE-rich 입계상에 우선적으로 축적되는 경향을 나타냈다. 이에 따라 LAC-GBDP는 PAC-GBDP에 비해 보자력 향상 효과는 낮았지만, CILFM을 효과적으로 억제함으로써 보다 우수한 B_r 과 SF를 나타냈다.

이러한 결과는 La를 확산원에 도입할 경우, 상자성 La-rich 입계상과 동시에 얇고 높은 H_a 를 갖는 RE-rich shell을 형성할 수 있는 가능성을 시사한다. 이를 통해 자석의 B_r , SF 및 최대에너지적 $\{(BH)_{max}\}$ 감소를 최소화하면서도 확산원 비용을 절감하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

최근 이러한 La의 효과를 활용하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있으며, 향후 여러 경희토류(LRE) 기반 확산원 조성에서 La의 거동 및 shell 형성 메커니즘에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구는 중희토류 없이 고성능 자석을 제조하기 위한 비용 효율적인 LRE-GBDP 기술 개발의 중요한 방향이 될 것으로 기대된다. 아울러 실제 구동 환경을 고려한 고온에서의 자기적 특성 및 안정성에 대한 검증이 추가적으로 요구되며, 이를 통해 La 기반 GBDP 기술의 산업적 적용 가능성을 보다 체계적으로 검토할 필요가 있다.

감사의 글

This research was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) and a Commercialization Promotion Agency for R&D Outcomes (COMPA) grant funded by the Korean government (MSIT) (RS-2023-00238493).

References

- [1] S. Orlova and A. Rassolkin, *Energies* **17**, 6383 (2024).
- [2] B. H. Wu, X. F. Ding, Q. K. Zhang, L. J. Yang, B. Z. Zheng, F. Q. Hu, and Z. L. Song, *Scr. Mater.* **148**, 29 (2018).
- [3] S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **59**, 873 (1986).
- [4] K. Hono and H. Sepehri-Amin, *Scr. Mater.* **151**, 6 (2018).
- [5] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2909 (2006).
- [6] N. Oono, M. Sagawa, R. Kasada, H. Matsui, and A. Kimura, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 297 (2011).
- [7] K. Hono and H. Sepehri-Amin, *Scr. Mater.* **67**, 530 (2012).
- [8] T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A766 (2014).
- [9] M. Lv, T. Kong, W. H. Zhang, M. Y. Zhu, H. M. Jin, W. X. Li, and Y. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **517**, 167278 (2021).
- [10] H. Zeng, Z. Liu, J. Zhang, X. Liao, and H. Yu, *J. Mater. Sci. Technol.* **36**, 50 (2020).
- [11] H. Zeng, Z. Liu, W. Li, J. Zhang, L. Zhao, X. Zhong, H. Yu, and B. Guo, *J. Magn. Magn. Mater.* **471**, 165498 (2019).
- [12] Y. Huang, Y. Yao, F. Y. Wang, H. Li, Z. Wu, Q. Feng, W. Li, J. Luo, Z. Pang, C. Zhong, and Y. Hou, *J. Mater. Res. Technol.* **21**, 4535 (2022).
- [13] F. Chen, T. Zhang, J. Wang, L. Zhang, and G. Zhou, *Scr. Mater.* **107**, 44 (2015).
- [14] M. H. Tang, X. Q. Bao, K. C. Lu, L. Sun, J. H. Li, and X. X. Gao, *Scr. Mater.* **117**, 60 (2016).
- [15] Y. R. Jang, T.-H. Kim, J. Kim, H.-s. Lee, K. Lee, J. W. Roh, T.-S. Jang, and W. Lee, *Mater. Charact.* **216**, 114300 (2024).
- [16] 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**, 120765 (2025).
- [17] H. Zeng, Q. Wang, J. Zhang, X. Liao, X. Zhong, H. Yu, and Z. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **490**, 165510 (2019).
- [18] L. Z. Zhao, J. Y. He, W. Li, X. L. Liu, J. Zhang, L. Wen, Z. H. Zhang, J. W. Hu, J. S. Zhang, X. F. Liao, K. Xu, W. B. Fan, W. Y. Song, H. Y. Yu, X. C. Zhong, Z. W. Liu, and X. F. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2109529 (2022).
- [19] X. Chen, Y. Pan, T. Gao, J. Fan, X. Deng, X. Liu, H. Jia, L. Zhao, J. He, and X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **1031**, 180072 (2025).
- [20] D. H. Lee, S. C. Kim, H. Jeong, V. Galkin, J. W. Ha, J. Baek, T. Y. Yun, J. T. Kim, S. H. Chung, S. Kim, D. Kim, S. H. Lee, J. W. Roh, D. H. Kim, and J. Kim, *J. Mater. Res. Technol.* **41**, 1560 (2026).
- [21] J. F. Herbst, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [22] T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Koyama, Y. Fujikawa, M. Miwa, Y. Enokido, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.* **178**, 247 (2020).
- [23] E. A. Périgo, H. Takiishi, C. C. Motta, and R. N. Faria, *J. Appl. Phys.* **102**, 113909 (2007).
- [24] X. Tang, J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *Acta Mater.* **203**, 116479 (2021).
- [25] X. B. Liu, Z. Altounian, M. D. Huang, Q. M. Zhang, and J. P. Liu, *J. Alloys Compd.* **549**, 366 (2013).
- [26] O. M. Ragg and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.* **209**, 125 (1994).
- [27] H. K. Kang, S. Hackney, and D. N. Yoon, *Acta Metall. Mater.* **36**, 2259 (1988).
- [28] S. Hirose, Y. Yamaguchi, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, *IEEE Trans. Magn.* **23**, 2089 (1987).
- [29] X. Q. Yu, M. Yue, W. Q. Liu, Z. Li, M. G. Zhu, and S. Z. Dong, *J. Rare Earths* **34**, 1019 (2016).