ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪해설논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 31(1), 39-52 (2021) https://doi.org/10.4283/JKMS.2021.31.1.039

Toward Development of Grain Boundary Diffusion Process for High-Performance Nd-Fe-B Sintered Magnets: Microstructural Control of HRE-Rich Shells and Nd-Rich Phases

Tae-Hoon Kim* and Jung-Goo Lee
Department of Magnetic Materials, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

(Received 27 January 2021, Received in final form 19 February 2021, Accepted 19 February 2021)

We propose a guideline on development of grain boundary diffusion process for high-performance Nd-Fe-B sintered magnets based on recent analytical works revealing the microstructural characteristics of HRE (Heavy Rare-earth)-rich shells and Nd-rich phases in grain boundary diffusion processed magnets. A different diffusion behavior of HRE within the magnets depending on the type of diffusing materials was characterized, and the systematic changes in structure and chemistry of the Nd-rich grain boundary phases during the grain boundary diffusion process were analyzed. Through a detailed microstructure observation using the SEM and HAADF-STEM combined with the EDS and WDS, the formation mechanism of HRE-rich shell could be established from two perspectives: i) solid diffusion of HRE atoms and ii) chemically induced liquid film migration (CILFM). Thereby, the origin of the asymmetric feature of HRE-rich shells along the grain boundary phases was also clarified. Based on the results from microstructure characterization, a microstructure control technique for further improving the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets by the grain boundary diffusion process will be proposed.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, grain boundary diffusion process, HRE-rich shell

고성능 Nd-Fe-B 소결자석 제조를 위한 입계 확산 공정의 개발 방향: HRE-Rich Shell과 Nd-Rich Phase의 미세구조 제어 기술

김태훈* · 이정구
한국재료연구원 자성재료연구실, 경남 창원시 창원대로 797, 51508

(2021년 1월 27일 받음, 2021년 2월 19일 최종수정본 받음, 2021년 2월 19일 게재확정)

본 논문에서는 최근의 미세구조 분석을 통해 밝혀진 입계 확산 공정 처리된 Nd-Fe-B 소결자석 내 HRE(Heavy Rare-earth)-rich shell 및 Nd-rich 상의 미세구조적 특징을 기반으로 고성능 Nd-Fe-B 자석 제조를 위한 입계 확산 공정 연구의 개발 방향을 제시한다. 입계 확산 물질에 따른 소결자석 내부에서의 HRE 원소의 확산거동 차이를 규명하였고, 입계 확산 공정 동안의 Nd-rich 입계상의 구조/화학적 변화를 체계적으로 분석하였다. SEM, HAADF-STEM, EDS, WDS를 이용한 면밀한 미세구조 관찰을 통해서, i) HRE 원자의 고상 확산, ii) chemically induced liquid film migration(CILFM)이라는 두 가지 관점에서의 HRE-rich shell의 형성 기구를 제시하였고, 이를 통해 입계 확산 공정 이후에 HRE-rich shell이 소결자석 내 입계상을 따라 비대칭적으로 형성되는 이유를 규명하였다. 현재까지의 연구 결과들을 토대로, 입계 확산 공정을 통해 Nd-Fe-B 소결자석의 보자력을 더욱 향상시킬 수 있는 미세구조 제어 기술을 제안해 보고자 한다.

주제어 : Nd-Fe-B 소결자석, 입계 확산 공정, HRE-rich shell

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-55-280-3452,
Fax: +82-55-280-3452, e-mail: chopkr@kims.re.kr

I. 서　　론

최근 세계적인 환경 및 에너지 문제로 에너지 패러다임의 전환이 가속화되는 가운데, 높은 최대자기에너지적[$(BH)_{max}$] 특성을 갖는 Nd-Fe-B 영구자석의 응용 분야는 기존 voice coil motor(VCM), 가전용 소형 모터를 넘어 전기자동차, 로봇, 드론의 구동모터와 같은 고부가가치 산업으로 빠르게 확장되고 있다[1-5]. 이와 같은 차세대 친환경 모빌리티 산업에서는 모터의 구동온도(150~200 ºC) 범위 내에서 자속밀도의 손실이 적은, 즉 높은 보자력(H_c) 특성을 갖는 영구자석을 필요로 한다[1-5]. Nd-Fe-B 자석의 보자력을 향상시키기 위해서는 자석 내 $Nd_2Fe_{14}B$ 강자성 주상(main phase)의 Nd을 일부 Dy, Tb과 같은 중희토류(Heavy Rare-erath, HRE)와 치환하여 (Nd, HRE)$_2Fe_{14}B$ 상을 형성시킴으로써 주상의 결정자기이방성 향상을 유도해야 한다[1-5]. 하지만, Nd-Fe-B 자석에 중희토류가 첨가되면, 자석 내 중희토류 원자와 Fe 원자간의 반강자성결합(antiferromagnetic coupling)으로 인해 잔류자화(B_r) 특성이 감소하고, 중희토류 자원의 희소성 문제로 인해 자석의 가격경쟁력이 매우 약화된다[1-5]. 따라서, 최근에는 중희토류의 함량을 저감하면서 Nd-Fe-B 자석의 보자력을 향상시키는 기술이 요구된다[1-5].

2005년 Shin-Etsu Chemical 社에서 개발한 입계 확산 공정(Grain Boundary Diffusion Process, GBDP)은 Nd-Fe-B 소결자석의 중희토류 함량을 가장 효율적으로 저감할 수 있는 공정이다[6,7]. 중희토류 원소를 자석의 Nd-rich 입계상을 따라 확산시키면, 결정학적 결함으로 인해 결정자기이방성이 낮은 입계상 부근에만 (Nd, HRE)$_2Fe_{14}B$ shell(HRE-rich shell)이 형성되어 역자구의 핵생성이 억제되고, HRE-rich shell의 형성과정에서 발생하는 입계상의 HRE 원자와 주상의 Nd 원자 간의 상호확산으로 인해 입계상의 두께 및 비자성 Nd 함량이 증가하여 자기적 차폐구조(Magnetically decoupled structure)가 구현된다[6-38]. 따라서, Nd-Fe-B 소결자석을 입계 확산 공정 처리하면 미량의 중희토류 사용만으로 자석의 보자력이 매우 증가하고 잔류자화는 거의 감소하지 않는다[6-38]. 하지만, 자석 표면으로부터 HRE 원자를 확산시키는 입계 확산 공정의 특성상, 자석 내부로의 HRE 원자의 침투 깊이에 한계가 있기 때문에 입계 확산 공정에 의한 소결자석의 보자력 향상 효과는 매우 제한적이다[6-38].

다수의 연구자들이 HRE-산화물[6-8], HRE-화합물[6,7,9-20], HRE-vapor[21-27], 저융점 HRE-합금[28-38] 등 다양한 유형의 입계 확산 물질을 이용하여 HRE 원자의 입계 확산 깊이를 향상시키려는 노력을 기울여 왔다. Dy_2O_3를 이용한 입계 확산 공정의 경우, 공정 온도(900~970 ºC)보다 높은 Dy_2O_3의 분해 온도(> 1000 ºC)로 인해 Dy 원자가 입계를 따라 확산하지 못하고 소결자석의 표면부에 응집된다[6-8,39]. 반면, 분해 온도가 입계 확산 공정 온도보다 낮은 DyF_3 (~640 ºC) 또는 DyH_2(~800 ºC)를 소결자석에 입계 확산시키면 Dy 원자의 입계 확산 깊이가 증가하여 Dy_2O_3를 입계 확산 시킨 경우보다 자석의 보자력이 더 큰 폭으로 향상한다[6-20,40,41]. 흥미로운 점은, DyF_3와 DyH_2를 각각 확산 시킨 두 자석 사이에서도 보자력 및 Dy의 침투 깊이에 차이가 나타난다는 것인데, 이에 대한 원인이 불분명하다. HRE 화합물 입계 확산 공정을 통해 관찰되는 HRE 원자의 침투 깊이는 아직 200~400 μm에 불과하기 때문에[6,7,9-20], 화합물 유형에 따른 HRE 원자의 확산 거동 차이를 명확히 규명하여 HRE의 입계 확산 깊이를 향상 시킬 수 있는 단서를 얻어야 한다. 입계 확산 물질로써 Dy-vapor를 이용하면(Dy-vapor-sorption method), Dy의 침투 깊이가 2500 μm 이상으로 매우 증가하기 때문에 2.8 wt.%의 Dy 확산만으로 6~8 kOe의 보자력 향상 효과를 얻을 수 있다[21-23]. 또한, micromagnetic simulation 결과에 따르면 주상의 외곽 영역에 형성되는 Dy-rich shell의 두께가 15 nm 이상이 되면 오직 Dy-rich shell의 Dy 함량에 의해서만 자석의 보자력이 결정되는데[42], Dy-vapor-sorption 처리된 소결자석 내에 형성되는 Dy-rich shell의 두께는 모두 15 nm 이상으로 관찰되기 때문에(자석의 표면부: ~5 μm, 자석의 중심부: ~80 nm)[21], 이론적으로는 입계 확산되는 Dy-vapor의 양을 증가시켜서 더 높은 결정자기이방성을 갖는 Dy-rich shell을 형성하면, 입계 확산 공정만으로 Dy-free 자석의 보자력을 30 kOe까지 향상시킬 수 있다[21,42]. 하지만, Dy-vapor의 입계확산량을 3 wt.% 이상으로 증가시켜도 Dy-free 소결자석의 보자력은 8 kOe 이상 증가하지 않기 때문에, 입계 확산 공정을 통해 얻을 수 있는 Dy-free 자석의 보자력은 최대 20 kOe 정도이다[21]. Dy-vapor-sorption 공정을 통해 30 kOe의 보자력을 구현하기 위해서는, 입계 확산 공정 이전에 무려 7.5 wt.%의 Dy을 소결자석에 합금화(alloying) 해야 한다[21]. 실제 입계 확산 자석의 보자력은 Dy-rich shell의 Dy 함량뿐 만 아니라 Nd-rich 입계상의 연속성 및 비자성성에 의해 크게 좌우되기 때문에[21-23], Dy-vapor-sorption 공정 및 후 열처리 단계 별 Dy-free 자석과 7.5 wt.% Dy-함유 자석 내 Dy-rich shell 및 Nd-rich 입계상의 구조/화학적 변화를 명확히 비교 분석하고 각 공정 동안에 일어나는 미세구조 변화와 자기적 특성 변화 간의 상관관계를 규명하면, Dy-vapor-sorption 공정을 통해 Dy-free 자석의 보자력을 더 크게 향상시킬 수 있다.

HRE-화합물, HRE-vapor 이외에, 저융점 HRE-합금을 이용한 침윤 공정(infiltration process)을 통해 Nd-Fe-B 소결자석의 보자력을 더욱 큰 폭으로 향상시킬 수 있다는 최근의 보고가 있지만[28-38], Nd-Fe-B 자석 분야의 입계 확산 공정

연구는 오랜 시간 동안 속도를 내지 못하고 있다. 그 이유 중 하나는, 입계 확산 공정 자석의 보자력에 가장 큰 영향을 미치는 HRE-rich shell의 형성 기구가 아직까지도 명확하지 않다는 데에 있다. 다수의 연구자들에 의해 보고된 HRE-rich shell의 형성 기구는 자석 내 HRE-rich shell이 보이는 독특한 미세구조적 특징을 잘 설명하지 못했다[22,24]. Facet 하게 형성되는 core-shell 계면 및 입계상을 따라 비대칭적으로 형성되는 HRE-rich shell의 독특한 미세구조를 모두 설명할 수 있는 명확한 HRE-rich shell의 형성 기구가 규명되면[19, 22,24], 고보자력을 얻기 위한 HRE-rich shell의 미세구조 제어 기술을 확립할 수 있다.

본 논문에서는, 필자가 지금까지 얻은 입계 확산 공정 처리된 Nd-Fe-B 소결자석 내 HRE-rich shell 및 Nd-rich 상의 미세구조 분석에 관한 연구 결과를 보고한다[10-12,17,19, 21,39,40]. 자석 내 DyF_3와 DyH_2의 확산 거동 차이 및 Nd-rich 상의 미세구조에 미치는 영향을 분석하였고, 이를 통해 Dy-화합물을 이용하여 Dy의 입계 확산 깊이를 향상시킬 수 있는 공정을 제시하였다[10-12,39,40]. 또한, Dy-vapor를 이용한 입계 확산 공정 및 열처리 동안의 소결자석의 미세구조 변화를 체계적으로 분석하여 Dy-vapor-sorption 공정 이후에 자석의 보자력에 큰 영향을 미치는 핵심적인 미세구조적 변화를 새롭게 발견하였고, 이를 토대로 Dy-vapor-sorption 공정을 통하여 자석의 보자력을 더 큰 폭으로 향상시킬 수 있는 방법을 제안하였다[21]. 축적된 미세구조 분석결과를 토대로 지금까지 불분명하던 HRE-rich shell의 형성 기구를 규명하였다[17,19]. 새롭게 정립된 HRE-rich shell의 형성 기구를 기반으로 확산 물질 종류에 관계없이 적용 가능한 입계 확산 공정 처리 자석의 미세구조 제어 기술에 대해 논해 보고자 한다.

II. 입계 확산 공정 처리 된 소결자석의 미세구조 및 자기적 특성

1. DyH_2 또는 DyF_3를 이용한 입계 확산 공정

입계 확산 공정 처리 된 자석에 대한 분석을 진행함에 앞서, DyH_2와 DyF_3 화합물의 소결자석 내에서의 확산 거동 차이를 보다 명확히 관찰하기 위해 분말 형태의 Dy-화합물을 첨가 한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조 및 자기적 특성을 먼저 분석하였다. Fig. 1은 DyH_2 분말과 DyF_3 분말을 각각 첨가 한 소결자석의 Electron Probe Micro Analysis(EPMA) mapping 사진을 나타낸다. 화합물 분말을 첨가 한 이후의 소결자석 내 Dy 함량은 4 wt.%로 동일하였다. DyH_2 분말을 첨가 한 소결자석에서는 Dy이 주상 내에서 core-shell 형태의 분포를 나타내지만(Fig. 1a), DyF_3 분말을 첨가 한 소결자석의 주상에서는 Dy이 비교적 균질한 분포를 보인다(Fig. 1b). 다시 말해서, Nd-Fe-B 소결자석 내에서 Dy이 수화물 형태로 존재하는 경우보다 불화물 형태로 존재하게 되는 경우에 주상으로의 Dy 확산이 더 빠르게 일어난다. 이러한 Dy-화합물

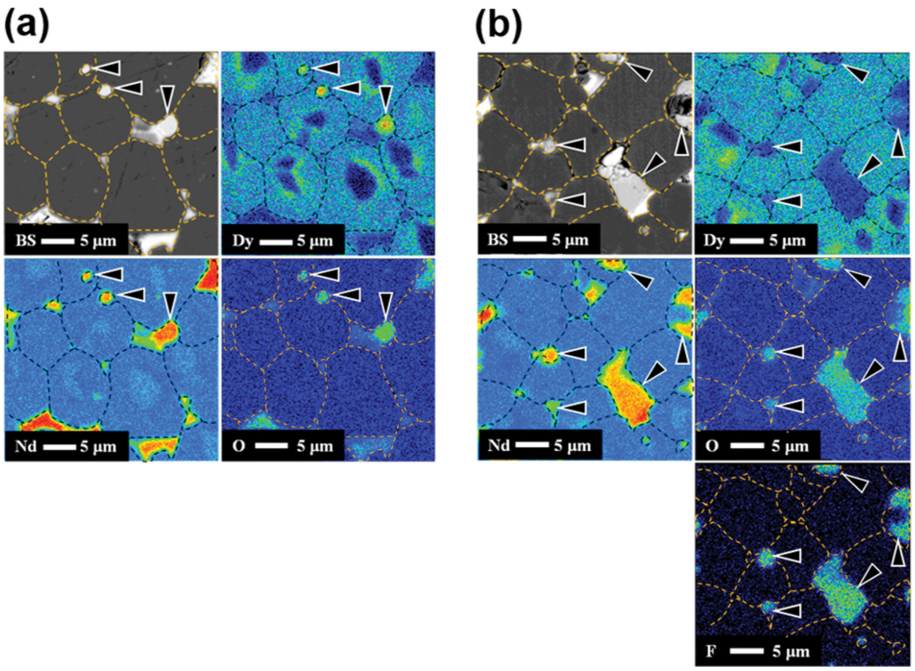

Fig. 1. (Color online) BSE and EPMA mapping images of (a) DyH_2-doped and (b) DyF_3-doped magnets. The yellow dotted lines represent the Nd-rich GBP. The figures are reconstructed from the reference 40.

형태에 따른 Dy 확산 거동의 차이는 소결공정(1050~1070 ºC) 동안에 Dy 화합물로부터 분해되어 나오는 F^- 이온과 H^+ 이온이 주상 격자에 미치는 영향이 서로 다른 데에서 기인한다[10,40]. 이온 반경이 매우 큰 F^- 이온(1.3 Å)은 주상 격자에 큰 뒤틀림을 유발하여 격자 확산에 의한 Dy의 확산 속도를 증가시키지만, 이온 반경이 매우 작은 H^+ 이온(0.35 Å)은 주상 격자에 뚜렷한 영향을 주지 못하기 때문에 격자 확산보다는 입계 확산에 의한 Dy 확산이 지배적으로 일어나게 된다[10,40]. 이 때문에, Fig. 1에서와 같이 DyF_3 분말을 첨가한 자석의 경우 Dy이 주상에 균질 하게 분포하는 반면 DyH_2 분말을 첨가한 자석의 경우에는 Dy이 주상에서 core-shell 형태의 분포를 띄게 된다. 또한, Fig. 1(a)에 표시된 바와 같이, DyH_2 분말을 첨가한 자석의 경우 Dy이 불필요하게 응집되어 있는 Dy-Nd-O 산화물(RE-oxide)이 형성되는 반면, DyF_3 분말을 첨가한 자석의 경우에는 불필요한 RE-oxide의 형성이 억제되고, 대신에 Dy이 응집되지 않은 Nd-O-F(Nd-oxyfluoride)가 형성된다(Fig. 1b의 표시 영역). 이 때문에, 주상에서의 Dy 함량이, DyF_3-첨가 자석의 경우(~3.8 ± 0.3 wt.%)가 DyH_2-첨가 자석의 경우(~3.2 ± 0.2 wt.%) 보다 더 높다. 주상에 대한 Dy의 빠른 격자 확산, Dy이 불필요하게 응집된 RE-oxide 형성의 억제 효과로 인해 DyF_3 분말을 첨가한 자석의 보자력이 DyH_2 분말을 첨가한 자석의 보자력 보다 항상 높은 수치를 보인다(not shown here)[10,40].

입계 확산 공정의 경우에는 분말 첨가 공정과는 대조적으로 DyH_2-입계 확산 자석의 보자력이 DyF_3-입계 확산 자석의 보자력 보다 더 높다(Fig. 2). 앞서 분석했듯이, 자석 내 DyF_3의 Dy은 격자 확산에 의한 확산이 활발하고 DyH_2의 Dy은 입계 확산에 의한 확산이 활발하기 때문에, DyF_3를 이용하여 입계 확산 공정 처리 한 경우에는 자석 표면에서의 Dy의 격자 확산으로 인해 Dy이 입계를 따라 자석 내부로 침투하지 못하고 자석 표면부 주상격자에 응집하지만[10,12],

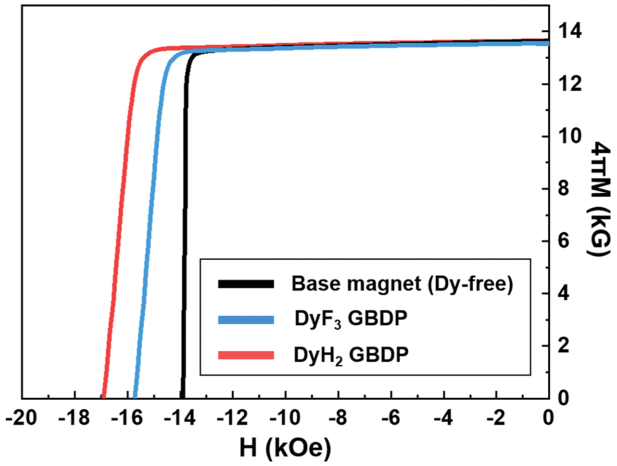

Fig. 2. (Color online) Demagnetization curves for un-treated (black line), DyH_2-GBDP (red line), and DyF_3-GBDP (blue line) magnets. The figure is reconstructed from the reference 10.

DyH_2를 이용하여 입계 확산 공정 처리하면 Dy이 입계 확산을 통해 자석 내부로 빠르게 침투한다[10,12]. 따라서, DyF_3-입계 확산 자석과 비교하여 DyH_2-입계 확산 자석에서의 Dy 입계 확산 깊이가 더 깊기 때문에[10,12], 입계 확산 공정에서는 Fig. 2와 같이 DyF_3를 사용하는 것 보다는 DyH_2를 사용하는 것이 자석의 보자력을 향상시키는 데 더 유리하다.

Fig. 3은 DyH_2를 이용하여 입계 확산 공정 처리한 소결자석의 표면부에서의 EPMA mapping 사진을 보여준다. 자석 표면에서 내부로 입계 확산된 Dy에 의해 주상의 외곽 영역을 따라 Dy-rich shell이 형성된 것을 확인할 수 있다. 주목할 만한 점은, RE-oxide가 형성된 영역 부근(Dy mapping 사진 내 표시 영역)에서 Dy-rich shell의 Dy 함량이 급격히 감소하고 연속성 또한 악화 된다는 것이다. 이는, Dy이 입계를 따라 자석 내부로 확산하는 도중에 RE-oxide를 만나 반응하면, RE-oxide의 높은 표면 에너지로 인해 Dy이 RE-

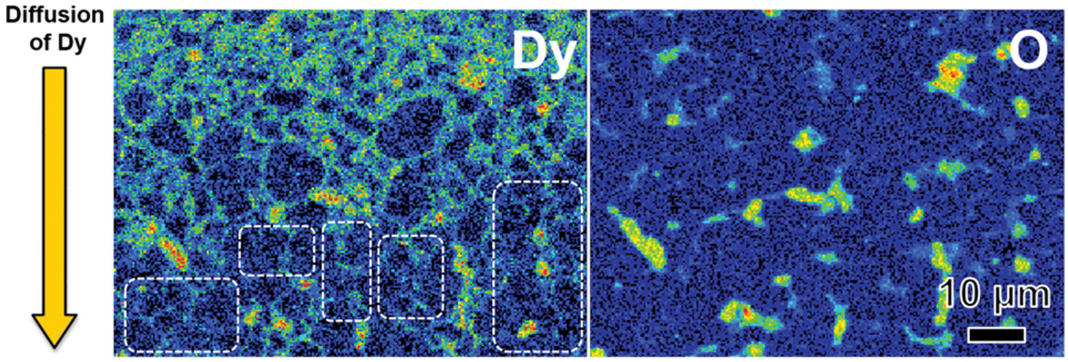

Fig. 3. (Color online) Distribution of Dy and O in DyH_2-GBDP magnets at a depth of ~50 μm from magnet surface. Significant changes of Dy concentration and continuity in Dy-rich shells can be seen in the marked region where the RE-oxides are formed. The figures are reconstructed from the reference 10.

oxide로 흡수된다는 것을 암시한다[10,43,44]. 따라서, 입계 확산 공정에서 Dy의 입계 확산을 방해하는 가장 큰 요소 중 하나는 입계 확산 공정 이전에 자석 내 형성되어 있는 RE-oxide이다[10]. Fig. 1에서 언급했듯이, DyF_3 분말을 Nd-Fe-B 소결자석에 첨가하면, RE-oxide의 형성을 효율적으로 억제할 수 있다. 따라서, DyF_3 분말이 첨가된 소결자석에 DyH_2를 이용하여 입계 확산 공정 처리하면 Dy의 입계 확산 깊이를 더욱 증가시킬 수 있다. Fig. 4(a)는 DyH_2로 입계 확산 공정 처리된 Dy-free 자석과 DyF_3-첨가 자석의 Dy mapping 사진을 나타낸다. Dy-free 자석의 경우에는 DyH_2-입계 확산 공정 이후에 Dy이 RE-oxide로 응집된 것이 관찰되었고, Dy의 입계 확산 깊이는 대략 220 μm 정도인 것으로 확인되었다(Fig. 4a-i). 반면에, DyF_3-첨가 자석의 경우에는, 입계 확산 공정 이전의 DyF_3-분말 첨가 공정에 의해서 자석 내 RE-oxide의 형성이 억제되었기 때문에, DyH_2-입계 확산 공정 동안의 Dy의 불필요한 응집이 현저히 줄어들었다(Fig. 4a-ii). 이로 인해서, Dy-rich shell의 균질도 및 연속성이 매우 향상되었고 Dy의 입계 확산 깊이가 대략 600 μm로 증가하였다(Fig. 4a-ii의 inset). Fig. 4(b)는 모재(base magnet)의 Dy 함량 증가에 따른 DyF_3-첨가 자석과 기존 자석(conventional Dy-alloyed magnet)의 DyH_2-입계 확산 공정 이후의 보자력 변화를 보여준다. 동일한 Dy 함량을 가진 기존 자석 대비 DyF_3 분말이 첨가된 자석이 입계 확산 공정 이후에 더 큰 보자력을 나타내었다. 결론적으로, 입계 확산이 용이한 DyH_2 화합물을 입계 확산 물질로 선택하고, 입계 확산 공정 이전에 소결자석에 DyF_3 분말을 첨가하여 Dy의 입계 확산을 방해하는 RE-oxide의 형성을 억제함으로써, 입계 확산 공정 이후의 Dy의 입계 확산 깊이를 150% 이상 증가시킬 수 있었고 보자력을 2 kOe 이상 향상시킬 수 있었다.

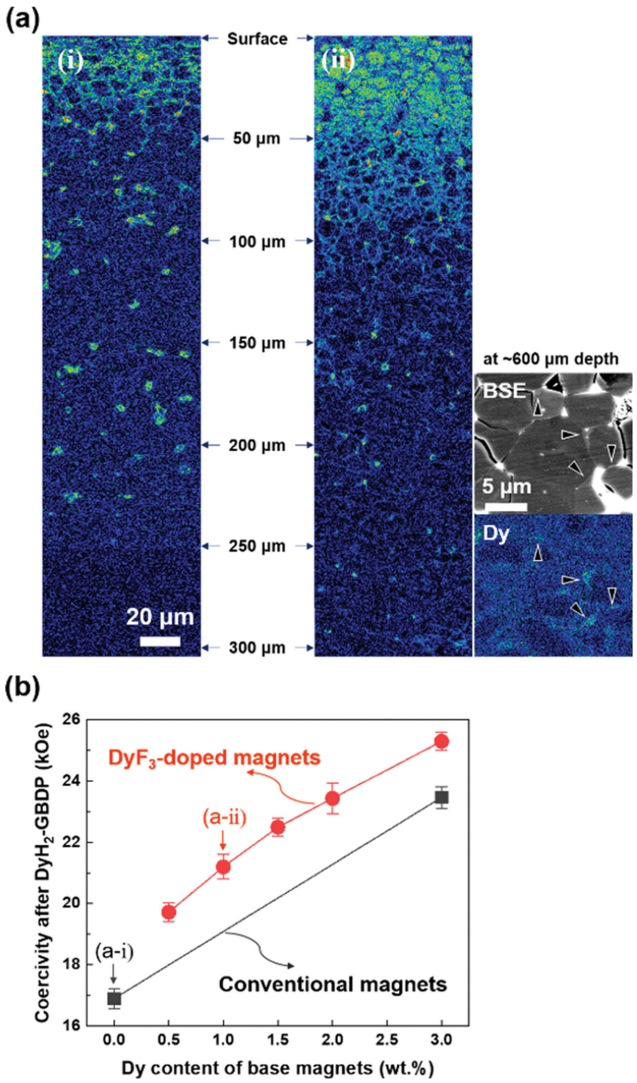

Fig. 4. (Color online) (a) Low-magnification cross-sectional EPMA Dy mapping images for DyH_2-GBDP Dy-free magnets (i) and DyH_2-GBDP DyF_3-doped magnets (ii). (b) Changes in coercivity of conventional and DyF_3-doped magnets after DyH_2-GBDP as a function of Dy content of base magnets before the GBDP. The figures are reconstructed from the reference 10.

2. Dy-vapor를 이용한 입계 확산 공정

Fig. 5는 Dy-vapor 입계 확산량 증가에 따른 Dy-free 자석과 Dy-함유 자석(7.5 wt.% Dy)의 보자력 변화를 나타낸다. Dy-free 자석과 비교하여 Dy-함유 자석의 보자력이 입계 확산 공정 이후에 더 급격하게 향상한다. 0.2 wt.%의 Dy-vapor-sorption 공정을 통해서, Dy-free 자석의 경우 3.5 kOe의 보자력 향상 효과가 있었지만 Dy-함유 자석의 경우 보자력이 5 kOe 향상되어 30 kOe가 넘는 보자력이 구현되었다(30 kOe의 상온 보자력은 현재 전기/하이브리드 자동차의 구동모터 적

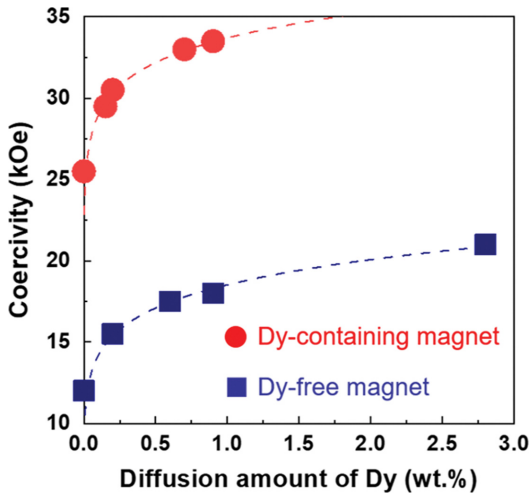

Fig. 5. (Color online) Variations in coercivity of Dy-free and Dy-containing magnets as a function of the amount of Dy-vapor diffusion. The figure is reconstructed from the reference 21.

용에 요구되는 자석의 최소 보자력임). Dy-free 자석에서 Dy-함유 자석에서와 같이 5 kOe의 보자력 향상 효과를 얻기 위해서는 Dy-vapor의 확산량을 0.6 wt.%로 증가시켜야 한다. 이와 같은 차이로 인해, Dy-free 자석에서는 Dy-vapor의 입계 확산량을 2.7 wt.%까지 증가시켜도 20 kOe 이상의 보자력을 구현하지 못한다. Dy-free 자석과 Dy-함유 자석에서의 입계 확산 공정 이후의 미세구조적 차이를 명확히 분석하면, Dy-vapor-sorption 공정을 통해 Dy-free 자석의 보자력을 더욱 향상시킬 수 있는 단서를 얻을 수 있다.

자석 깊이에 따른 미세구조 분석 결과(not shown here), Dy의 입계 확산 깊이가 Dy-함유 자석에서보다 Dy-free 자석에서 더 깊은 것으로 드러났다[21]. 그럼에도 불구하고 Dy-함유 자석이 입계 확산 공정 이후에 더 큰 폭으로 보자력이 향상하였다(Fig. 5). 이는 입계 확산 공정 동안에 Dy-rich shell의 형성 이외에 자석의 보자력에 더 큰 영향을 미치는 핵심적인 미세구조적 변화가 Dy-함유 자석 내에서 일어났다는 것을 암시한다. 따라서, 이를 명확히 규명하기 위해, 입계 확산 공정 단계 별[1단계: 입계 확산 처리 단계(GBD treatment), 2단계: 확산 후 열처리 단계(post-diffusion annealing)] Dy-free 자석과 Dy-함유 자석의 미세구조 변화 양상을 체계적으로 비교 분석하였다. Fig. 6은 입계 확산 처리 및 후 열처리 동안에 Dy-free 자석 내 Nd-rich 입계상 부근에서 일어나는 Nd과 Dy의 분포 변화를 보여준다. Fig. 6(b)를 통해, Dy은 입계 확산 처리 동안에 주상으로 확산하여 Dy-rich shell (primary shell)을 형성할 뿐만 아니라 Nd-rich 입계상에 상당량 응집하는 것을 확인할 수 있다. 흥미로운 점은, Fig. 6(c)와 6(d)에서 볼 수 있듯이, Dy의 입계 응집으로 형성된 입계상과 주상간의 Dy 농도 구배($\partial C_{Dy}/\partial x$)로 인해, 후 열처리 동안에 입계의 Dy 원자가 인접한 주상으로 2차 확산을 하여 primary shell 대비 두께가 얇지만(~80 nm) Dy 함량이 더 높은 secondary Dy-rich shell을 형성한다는 것이다. 뿐만 아니라, secondary shell의 형성으로 인해 발생하는 주상의 excess Nd이 입계상으로 확산하여, 후 열처리 이후에 Nd-rich 입계상의 Nd 함량 또한 증가한다(Fig. 6c와 6d). 이러한 입계 확산 처리 및 후 열처리 동안의 미세구조 변화는 Dy-free 자석 및 Dy-함유 자석 모두에서 공통적으로 관찰이 되지만, high angle annular dark field scanning TEM(HAADF-STEM) 및 EDS를 이용한 정밀 분석 결과 Fig. 7과 같이 두 자석의 미세구조 사이에서 중요한 차이점이 발견되었다. Dy-함유 자석 내에서 입계 확산 처리 동안에 더 많은 양의 Dy 원자가 입계상으로 응집되었고, 이로 인해서 입계상과 주상 간의 $\partial C_{Dy}/\partial x$가 더 크게 형성되었다. 그 결과, 입계 확산 처리 된 Dy-free 자석과 비교하여, 입계 확산 처리된 Dy-함유 자석에서 후 열처리 동안에 입계의 Dy이 인접한 주상으로 더 빠르게 확산하여 Dy 함량이 더 높은 secondary shell이 형성 되었고 입계상의 Nd 함량 또한 더 급격하게 증가하였다(Fig. 7). 사전 연구결과에 따르면, 입계 확산 공정을 통해 자석의 보자력을 효율적으로 향상시키기 위해서는 상대적으로 결정학적 결함이 많은 Nd-rich 입계상과 주상간의 계면에 Dy 함량이 높은 Dy-rich shell이 형성되어야 하고, 동시

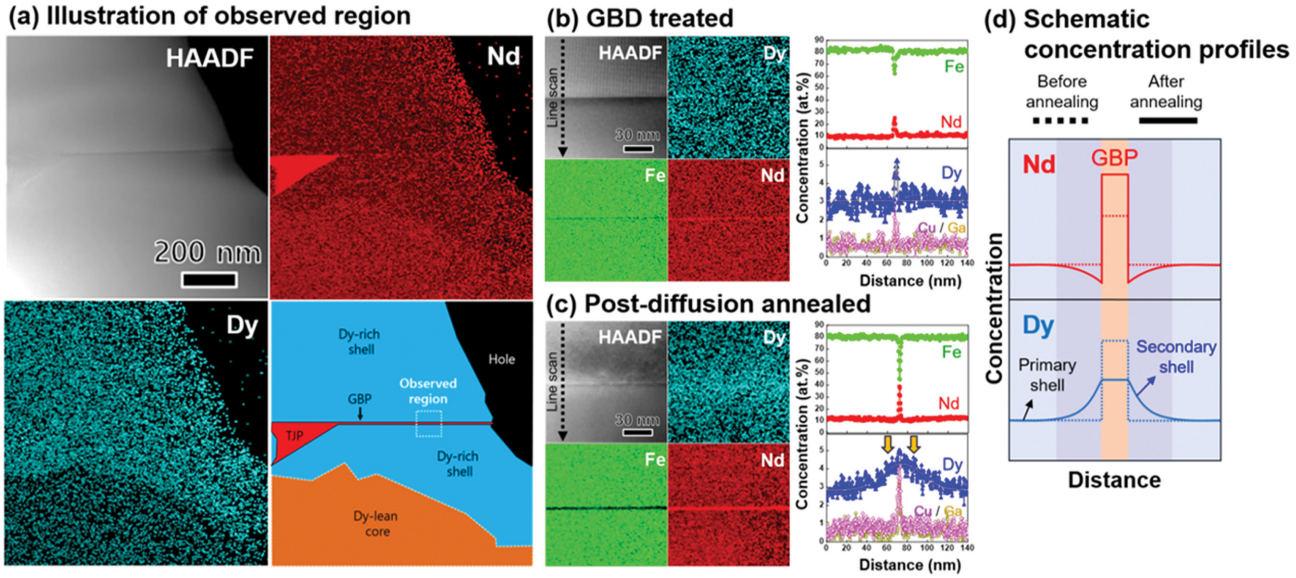

Fig. 6. (a) (Color online) Low magnification HAADF-STEM image, EDS elemental maps for Nd and Dy, and schematic illustration of the observed region. High magnification HAADF-STEM images, corresponding EDS elemental maps, and EDS line scan profiles across the GBP for (b) GBD-treated and (c) post-diffusion annealed Dy-free magnets. (d) Schematically shows the changes in Nd and Dy concentration of GBD-treated magnets during the post-diffusion annealing. The figures are reconstructed from the reference 21.

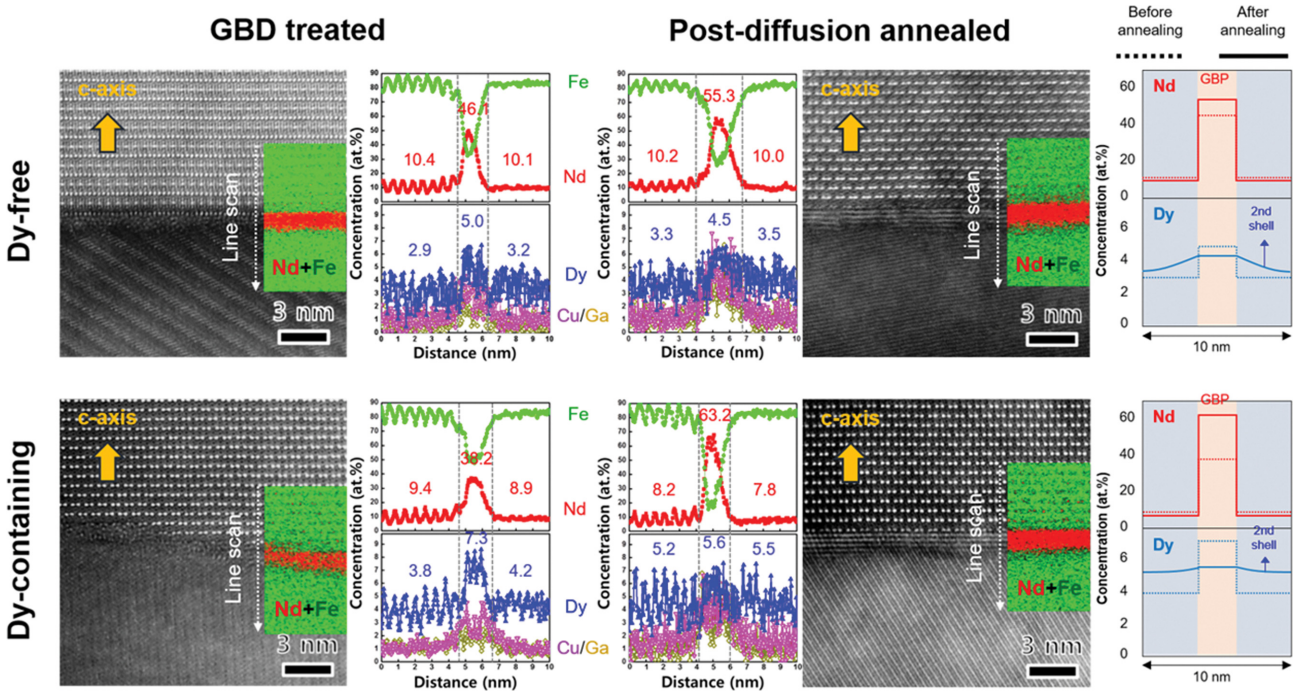

Fig. 7. (Color online) High magnification HAADF-STEM images and EDS line profiles across the Nd-rich GBP for Dy-free (1st-row) and Dy-containing magnets (2nd-row) after GBD-treatment (1st-column) and post-diffusion annealing (2nd-column). Schematic illustrations in 3rd-column show the formation of secondary Dy-rich shells at GBP/main-phase interfaces after the post-diffusion annealing. The figures are reconstructed from the reference 21.

에 비자성 Nd 함량이 높은 Nd-rich 입계상의 형성이 Dy-rich shell의 형성과 수반되어야만 한다[21-23]. 따라서, 상대적으로 Dy의 입계 확산 깊이가 깊지 않음에도 불구하고 Fig. 5와 같이 입계 확산 공정 이후에 Dy-함유 자석의 보자력이 Dy-free 자석보다 더 크게 향상하는 이유는, Fig. 7에서 관찰된 더 높은 Dy 함량을 갖는 secondary Dy-rich shell의 형성으로 인한 입계상 부근의 결정자기이방성 향상과, 입계상의 급격한 Nd 함량 증가로 인한 자기적 차폐 효과 증진 때문이라고 결론지을 수 있다.

본 연구를 통해, 입계상/주상 계면에서의 secondary Dy-rich shell의 형성이 입계 확산 공정에 의해 자석 내에서 일어나는 가장 중요한 미세구조적 변화이고, 더 높은 Dy 함량을 갖는 secondary shell의 형성을 유도하는 것이 자석의 고보자력 구현을 위한 핵심 기술이라는 것을 파악하였다. 입계 확산 공정 이후에 Dy-함유 자석에서 Dy 함량이 더 높은 secondary shell이 형성되는 이유는 후 열처리 이전의 입계 확산 처리 단계에서 더 많은 양의 Dy 원자가 Nd-rich 입계상으로 응집하여 주상과 입계상간의 더 큰 $\partial C_{Dy}/\partial x$가 형성되었기 때문인데, 이는 모재에 함유되어있는 Dy에 의한 Nd-Fe-B 계의 ternary eutectic temperature($L \leftrightarrow Nd + Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ at ~670 °C) 증가에서 기인한다고 분석되었다[21, 45]. 950 °C에서의 입계 확산 처리 동안에, ternary eutectic 반응에 의해 입계 영역에 Dy의 확산 channel인 액상이 형성되는데, 모재의 Dy으로 인해 ternary eutectic temperature가 증가하면, 입계 확산 처리 단계에서 액상의 형성이 억제되기 때문에 상대적으로 primary Dy-rich shell의 형성에 기여하는 Dy의 분율이 감소하고 입계상에 응집하는 Dy의 분율이 증가한다[21]. 이로 인해, 후 열처리 단계에서 secondary shell의 형성에 기여하는 Dy의 분율이 증가한다[21]. 즉, Dy-free 자석의 입계 확산 처리 온도를 감소하여 공정 중 형성되는 액상의 분율을 감소시키면, 후 열처리 이후에 형성되는 secondary shell의 Dy 함량을 증가시킬 수 있고 입계 확산 공정을 통해 Dy-free 자석의 보자력을 더욱 향상시킬 수 있다. 실제로, Dy-free 소결자석을 이용한 TbH_2-입계 확산 공정에서 공정 온도를 970 °C에서 870 °C로 감소시켜서 입계 확산 자석의 보자력을 19 kOe에서 21 kOe로 증가시킬 수 있었다(not shown here).

입계 확산 공정의 온도는 확산 물질의 입계 확산 깊이에도 큰 영향을 주기 때문에, HRE-Cu, HRE-Al-Cu와 같이 융점이 낮은 HRE 합금을 입계 확산 물질로 사용하면 위에서 언급한 입계 확산 공정 온도 저감 효과를 극대화할 수 있다.

3. Tb-Nd-Cu 저융점 합금을 이용한 침윤 공정

Fig. 8은 Tb-Cu 및 Nd-Tb-Cu 합금 침윤 공정(infiltration

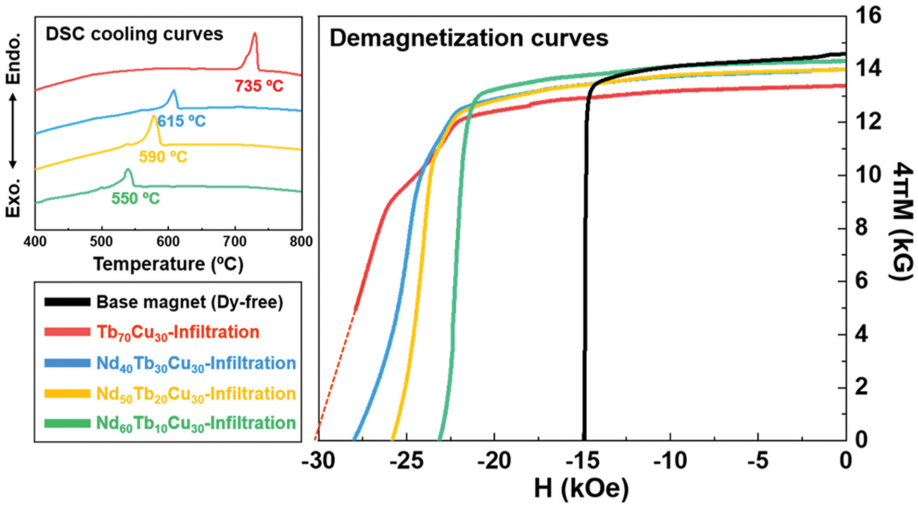

Fig. 8. (Color online) Demagnetization curves for un-treated (black line) and infiltrated magnets using various low-melting Tb-X alloys. The melting temperatures of the infiltration sources are also displayed in the inset (upper-left).

process)에 의한 HRE-free Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성 변화를 보여준다. 공정 온도는 850 °C로 기존 입계 확산 공정 온도(900~970 °C)보다 낮았다. Fig. 8 내 inset(좌측 상단)에 나타나 있는 각 확산 물질의 DSC 분석 결과를 보면, Tb과 Cu, Nd와의 합금화를 통해 순수 Tb의 융점(1356 °C) 대비 확산 물질의 융점이 매우 감소하였음을 확인할 수 있다. 이로 인해서, 3 wt.%의 합금 침윤 공정 이후에 자석의 보자력이 매우 급격하게 향상되었다. 특히, $Tb_{70}Cu_{30}$ 합금을 침윤 처리한 자석의 경우 보자력이 15 kOe 증가하여, Une *et al.*이 Tb-Cu 리본을 이용하여 확보한 29.5 kO의 보자력(has not been published yet)을 상회하는 보자력이 본 연구에서 구현되었다. 주목할 만 한 점은, $Nd_{40}Tb_{30}Cu_{30}$ 합금의 경우에도 $Tb_{70}Cu_{30}$ 합금 내 절반 이상(56%)의 Tb이 Nd와 치환되었음에도 불구하고 침윤 공정 이후에 자석의 보자력을 13 kOe 향상시킨다는 것이다(Fig. 8의 blue curve). 게다가, $Tb_{70}Cu_{30}$ 합금 대비 $Nd_{40}Tb_{30}Cu_{30}$ 합금 내 Tb의 함량이 적기 때문에 $Nd_{40}Tb_{30}Cu_{30}$-침윤 공정에 의한 자석의 잔류자화 감소폭은 더 작았다. 미세구조 분석을 통해서(not shown here), Tb과 Nd/Cu와의 합금화를 통한 융점 감소로 자석 내부로의 Tb의 침투 깊이가 매우 향상되어 4 mm 두께의 자석 중심부까지 Tb-rich shell이 형성됨과 동시에, 고보자력 Cu-함유 자석에서 관찰되는 것처럼[43,44,46-52], 확산 합금 내 Nd와 Cu로 인해서 Nd-rich 입계상의 구조/화학적 특성 또한 개선 된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과, Fig. 9와 같이 $Nd_{40}Tb_{30}Cu_{30}$ 합금을 이용한 침윤 공정을 통해서, $Tb_{70}Cu_{30}$ 합금의 경우와 비교하여 더 적은 양의 Tb 사용으로 잔류자화의 감소를 최소화 하면서 더 큰 보자력 향상 효과를 얻을 수 있었다(Fig. 9의 red stars).

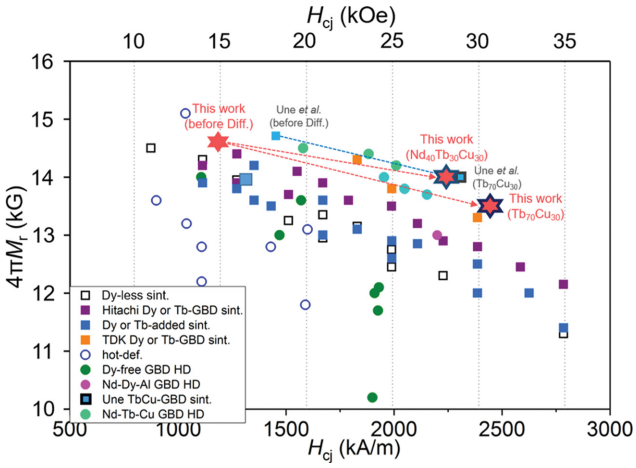

Fig. 9. (Color online) Benchmark of magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets. The figure is re-drawn based on the reference 53.

III. HRE-Rich Shell의 형성 기구

입계 확산 및 침윤 공정을 통해 Nd-Fe-B 자석 내 형성되는 HRE-rich shell은 독특한 미세구조적 특징을 보인다[19, 21,22,24]. i) Nd-rich 입계상을 중심으로 비대칭적으로 형성되고, ii) HRE-free core와 facet한 계면을 형성한다[19,21, 22,24]. 이러한 미세구조적 단서를 가지고 HRE 원자의 고상 확산과 chemically induced liquid film migration(CILFM), 두 가지 관점에서의 HRE-rich shell의 형성 기구를 규명하였다.

1. HRE 원자의 고상 확산

Fig. 10은 DyH_2를 이용하여 입계 확산 공정 처리 한 Nd-Fe-B 소결 자석 내 Nd-rich 삼중점상(triple junction phases,

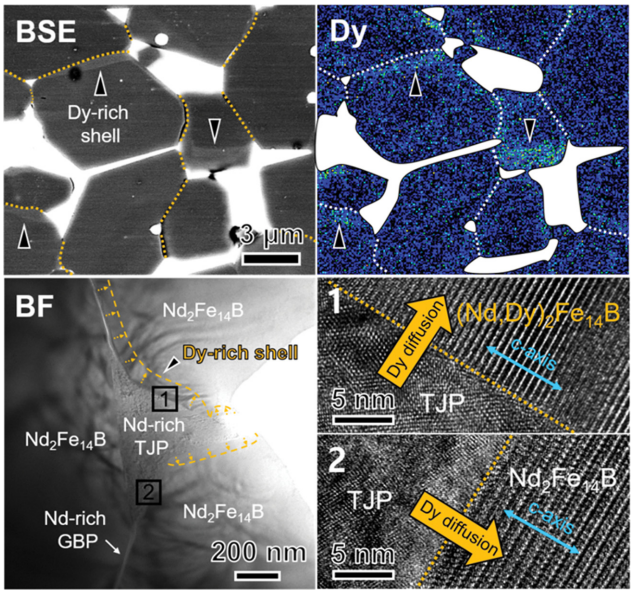

Fig. 10. (Color online) BSE and EPMA Dy mapping images of DyH2-GBDP magnets at a depth of 50 μm (1st-row). The dotted lines represent the Nd-rich GBP, the triangles indicate the Dy-rich shells formed asymmetrically along the GBP. The 2nd-row shows BF-TEM images of the TJP, GBP, and Dy-rich shells in the DyH_2-GBDP magnets. TJP/main-phase interface with the Dy-rich shell is denoted as 1 and the one without the Dy-rich shell is denoted as 2. HR-TEM images of interface regions 1 and 2 are shown on the right. The figures are reconstructed from the reference 17.

TJP) 및 입계상(grain boundary phases, GBP) 부근에서의 BSE 사진, Dy mapping 사진, 그리고 bright-field(BF) TEM 사진을 보여준다. BSE 및 Dy mapping 사진 내 표시된 영역과 같이 Dy-rich shell이 입계상을 따라 비대칭적으로 형성된 것을 확인할 수 있다. BF-TEM 사진의 Dy-rich shell이 형성된 영역(region 1)과 형성되지 않은 영역(region 2)을 high-resolution TEM을 이용하여 관찰 한 결과(Fig. 10의 4 사분면), Dy-rich shell이 형성된 영역에서는 주상의 ab-plane이 Nd-rich 상과 맞닿아 있는 반면 shell이 형성되지 않은 영역에서는 주상의 c-plane이 Nd-rich 상과 맞닿아 있었다. 이는, Fig. 10에 표시된 바와 같이, 주상의 c-축과 수직한 방향으로는 Dy의 격자 확산이 용이 하지만 주상의 c-축과 평행한 방향으로는 Dy의 격자 확산이 어렵다는 것을 암시한다. 이와 같이 $Nd_2Fe_{14}B$ 주상 결정 내에서의 Dy 확산의 이방성이 관찰되었기 때문에, Dy-rich shell의 형성 기구는 Dy 원자의 고상 확산이고, 이때 발생하는 주상 결정 내 Dy 원자의 이동 방향에 따른 확산 계수의 차이(*i.e.*, 치환형 확산을 위한 활성화 에너지 차이)에 의해 Fig. 10과 같이 Dy-rich shell이 입계상을 따라 비대칭적으로 형성된다고 예상할 수 있다. Fig. 11은 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정(Tetragonal, $P4_2/mnm$, a = 0.882 nm, c = 1.224 nm) 내에서의 Dy 원자의 이동 방향(case 1: c-axis와 수직한 방향으로의 Dy 확산, case 2: c-axis와 평행한 방향으로의 Dy 확산)에 따른 확산을 위해 필요한 활성화 에너지의 차이를 보여준다. Case 1과 2에 표시된 $Nd_2Fe_{14}B$의 c-plane과 ab-plane에서의 Dy의 diffusion path는 pearson's crystal data(PCD, published by ASM international)를 통해 확인하였으며, Dy 확산을 위한 활성화 에너지는 결정 내 인접한 원자들이 동일한 spring constant, k를 갖는 harmonic oscillator에 의해 결합되어 있다는 가정 하에 계산되었다. Fig. 11에서

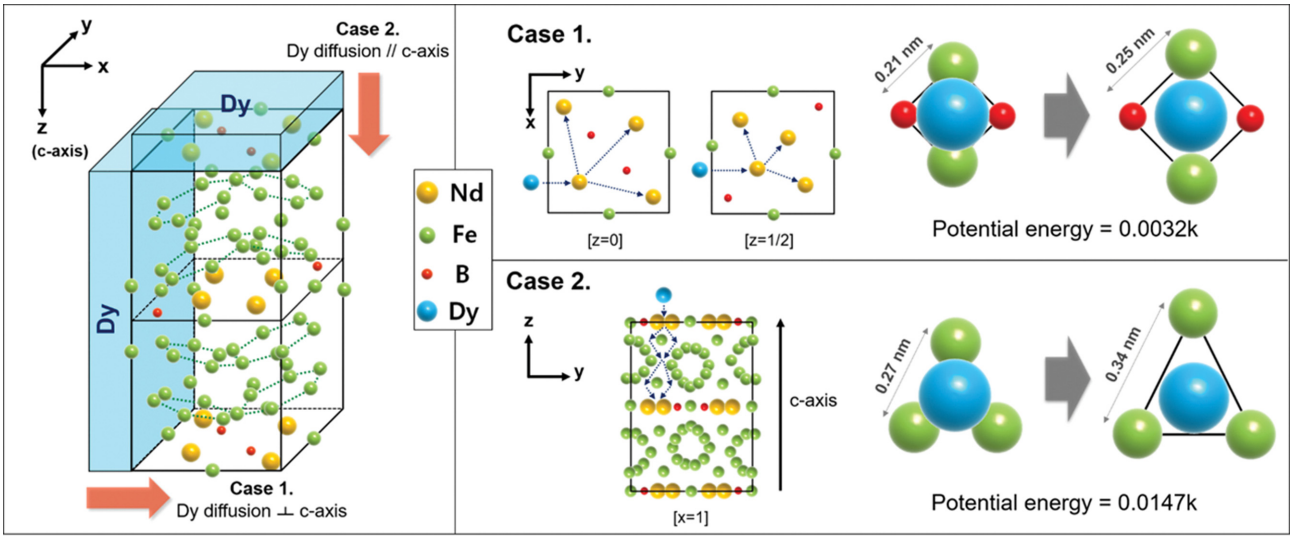

Fig. 11. (Color online) Schematic illustration of tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ crystal and Nd-rich phase in contact with (100) plane (case 1: Dy diffusion in the direction perpendicular to the c-axis of the crystal) and (001) plane (case 2: Dy diffusion in the direction parallel to the c-axis of the crystal) of the $Nd_2Fe_{14}B$ crystal. Difference in substitutional diffusion behavior of Dy atoms along the [100] or [010] axis (case 1) and along the [001] axis (case 2) of the $Nd_2Fe_{14}B$ crystal can be seen in 2nd-column. The figures are reconstructed from the reference 17.

볼 수 있듯이, $Nd_2Fe_{14}B$의 c-axis와 수직한 방향으로 Dy이 확산하는 경우가 평행한 방향으로 확산하는 경우 보다 확산 거리(diffusion length)가 더 짧고 모원자(host atoms)의 변위가 더 작다. 이로 인해서, Dy이 $Nd_2Fe_{14}B$의 c-axis와 수직한 방향으로 격자 확산하여 $(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$ shell을 형성하는데 요구되는 활성화 에너지는 c-axis와 평행한 방향으로 확산할 때 요구되는 에너지의 22%에 불과하다. 이로 인해서, Fig. 10에서 관찰된 바와 같이 주상의 ab-plane이 Nd-rich 상과 맞닿아 있는 경우에만 Dy-rich shell이 형성된다. 흥미롭게도, 이러한 Dy 확산의 이방성은 주상 결정 내에서 뿐만 아니라 이방성 벌크 자석 전체에서도 거시적으로 관찰이 된다[17,18]. Dy을 이용한 입계 확산 공정 이후의 자석의 단면을 관찰 해 보면, 자석의 c-axis와 평행한 방향으로의 Dy의 입계 확산 깊이가 더 깊다[17,18]. 미세구조 분석 결과(not shown here), Dy이 이방성 자석의 c-axis와 수직한 방향으로 입계 확산할 경우 자석 표면부의 주상에 대부분의 Dy이 응집하고, 이로 인해 확산 물질인 Dy이 자석의 표면부에서 소모되어 Dy의 입계 확산 깊이가 깊지 않은 것으로 확인되었다[17]. Fig. 11에서 언급 한 바와 같이 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정의 c-axis 방향과 수직한 방향으로 격자 확산에 의한 확산 계수가 크기 때문에, 벌크 자석의 c-axis 방향과 수직한 방향으로 Dy을 확산 처리할 경우 Dy이 입계 확산하지 못하고 자석 표면부의 주상 내부에 응집하여 소모된다[17]. 반대로, 벌크 자석의 c-axis 방향과 평행한 방향으로 Dy을 확산 처리할 경우에는, $Nd_2Fe_{14}B$ 결정의 c-axis 방향과도 평행하게 Dy이 확산하기 때문에, Dy은 자석 표면부 주상 격자로 응집하지 않고 자석 내부로 깊게 입계 확산 한다[17]. 이러한 이방성 벌크 자석 전체에서의 Dy 확산의 이방성을 고려하여, 소결자석의 dimension 변화를 통해 입계 확산 공정 효과를 극대화하였다[17]. 자석의 ab-plane 면적 대비 c-plane의 면적이 증가된 자석을 이용한 입계 확산 공정을 통해 자석의 c-axis 방향과 평행한 방향으로 확산하는 Dy의 양을 증가시킴으로써, 입계 확산 공정 이후에 자석의 보자력을 더 큰 폭으로 향상시킬 수 있었다[17].

2. Chemically Induced Liquid Film Migration (CILFM)

Nd-Fe-B 소결 자석 내 HRE-rich shell의 미세구조를 면밀히 분석해 보면, 위에서 기술한 HRE 원자의 고상 확산만으로는 설명이 안 되는 부분이 존재한다[19,21,22,24]. 오직 원자 확산만이 HRE-rich shell의 형성에 관여한다면, HRE-rich shell과 core 간의 계면에서는 굴곡진 형태의 미세구조와 점진적인 HRE 함량의 변화가 관찰되어야 하고, 입계상에서 주상 내부 방향으로 갈수록 HRE-rich shell 내 HRE의 함량이 점차 감소해야 한다. 하지만, 일부 연구자들의 보고에 의하면, shell과 core의 계면은 facet하게 형성되며, facet한 계면에서 매우 급작스러운 HRE 함량 변화가 관찰되고, shell 내 HRE의 함량은 입계상으로부터의 거리 변화에 의존하여 변화하지 않는다[19,21,22,24]. HRE 원자의 고상 확산 이외에 다른 현상이 HRE-rich shell의 형성에 관여하고 있다.

Fig. 12(a)는 TbH_2를 이용하여 입계 확산 공정 처리 한 Nd-Fe-B 소결자석(두께: 3.9 mm)의 표면으로부터의 깊이 변화에 따른 미세구조 변화를 보여준다. 관찰 깊이가 증가함에 따라 주상 내 core 영역보다 밝은 명암을 나타내는 shell의 areal fraction은 점차 감소한다. 주목할 만한 점은, BSE 사진의 입계상을 따라 그려진 모식도(Fig. 12a의 우측 열)에서 볼 수 있듯이 주상 결정립의 크기 또한 자석의 깊이에 의존하여

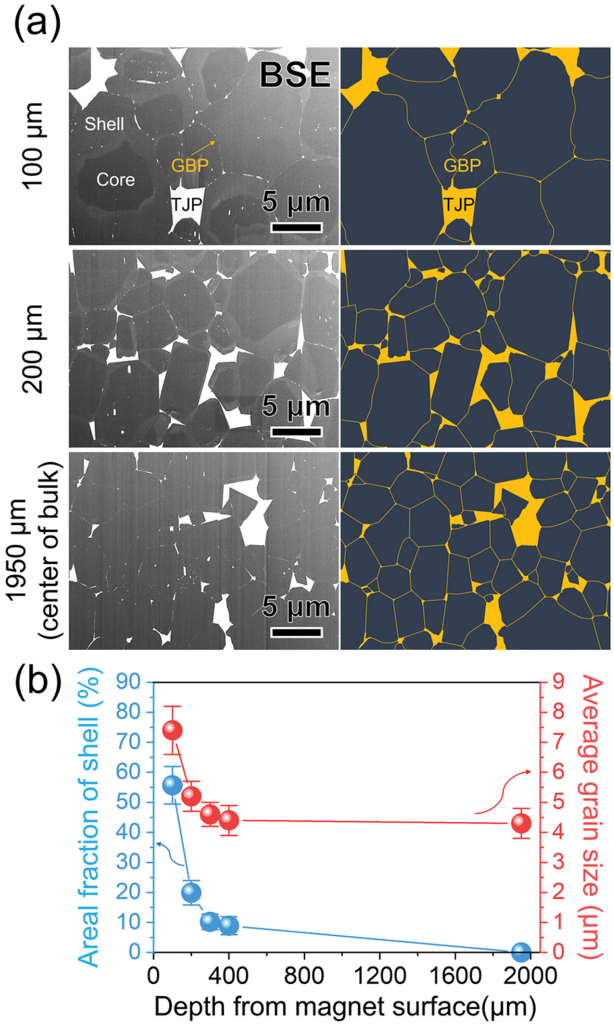

Fig. 12. (Color online) (a) BSE images (lst-column) and schematic illustrations tracing TJP and GBP (2nd-column) of TbH_2-GBDP magnets observed at depths of 100, 200, and 1950 (centre of bulk) μm from the magnet surface. (b) Variations in the areal fraction of Tb-rich shell (blue) and average grain size (red) against the depth from magnet surface. The figures are reconstructed from the reference 19.

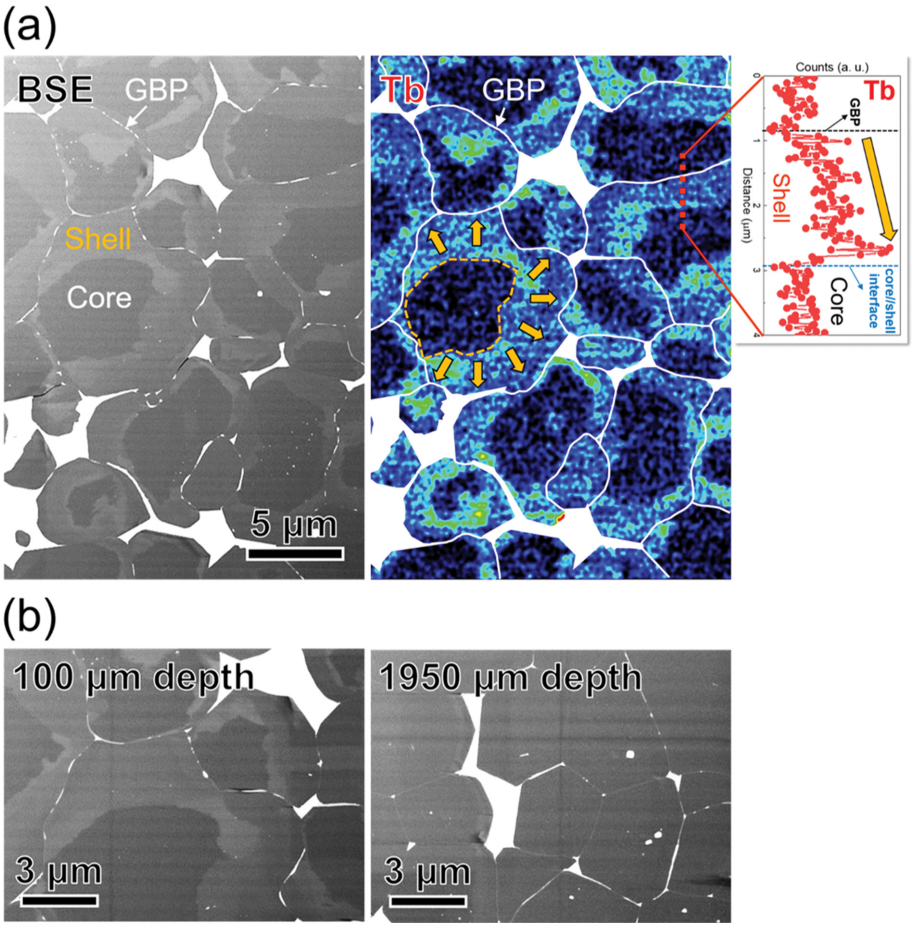

Fig. 13. (Color online) (a) BSE image and EDS elemental map for Tb at a depth of 100 μm from the magnet surface. The line scan profile of Tb across the shell and GBP (dashed red line in Tb map) is shown in the inset of Fig. 2(a). (b) The high magnification BSE images taken at the 100 μm depth and the center part of the magnet (1950 μm depth). The figures are reconstructed from the reference 19.

감소한다는 것이다. 다시 말해서, Fig. 12(b)에 정리된 바와 같이, Tb-rich shell의 areal fraction이 증가하면 주상 결정립의 크기가 증가한다. 뿐만 아니라, shell의 areal fraction이 높은 100, 200 μm 깊이에서의 미세구조를 살펴보면, shell이 거의 형성되지 않은 1950 μm 깊이(자석의 중심부)의 경우와는 달리 Nd-rich 입계상의 형상이 매우 심하게 휘어져 있다. 이는, Tb-rich shell의 형성이 Nd-rich 입계상의 이동을 유발하고, 이로 인해 결정립 조대화가 일어난다는 것을 암시한다.

Fig. 13은 입계 확산 공정 처리 자석의 100 μm 깊이에서의 미세구조와 Tb 분포(Fig. 13a), 100 μm 깊이에서와 자석 중심부에서의 미세구조적 차이(Fig. 13b)를 보여준다. Fig. 12(a)에서 기술한 대로, Tb-rich shell이 형성된 영역(100 μm 깊이)에서 심하게 구부러진 형태의 Nd-rich 입계상과 함께 조대해진 주상 결정립이 관찰된다. 흥미로운 점은, Tb 함량이 급격하게 변하는 facet한 core/shell 계면과, 입계상에서 core/shell 계면으로 갈수록 Tb의 함량이 점차 증가하는 독특한 Tb 분포가 Tb-rich shell 내에서 관찰된다는 것이다(Fig. 13a의 우측 Tb mapping 및 line scan profile). 이를 통해, 입계 확산 자석의 core/shell 계면에 위치하고 있던 초기의 입계상(original GBP in magnets before GBDP, yellow dotted line in Tb map)이 입계 확산 공정 동안에 입계를 따라 침투된 Tb에 의해 Tb을 점차 소모하면서, 즉 Tb-rich shell을 형성하면서, 최종 입계상(final GBP in magnets after GBDP, white solid lines in Tb map)의 위치로 이동한다고 추측할 수 있다(yellow arrows in Tb map). 이러한 shell 형성을 수반한 독특한 입계상의 이동 현상은 매우 다양한 액상 소결 합금에서 관찰이 된 바 있으며, 입계 확산되는 solute 원소에 의한 입계상 부근에서의 급격한 화학조성의 변화가 액상의 입계상 이동의 구동력으로 작용하기 때문에, 본 입계상의 이동 현상은 chemically induced liquid film migration(CILFM)이라 명명되었다[19,53]. 입계 확산 공정 이후에 관찰되는 조대화 된 결정립, 구부러진 형태의 입계상, 급격한 조성 변화가 일어나는 facet한 core/shell 계면, 입계상을 중심으로 비대칭적으로 형성되는 shell, 그리고 입계상에서 core/shell 계면

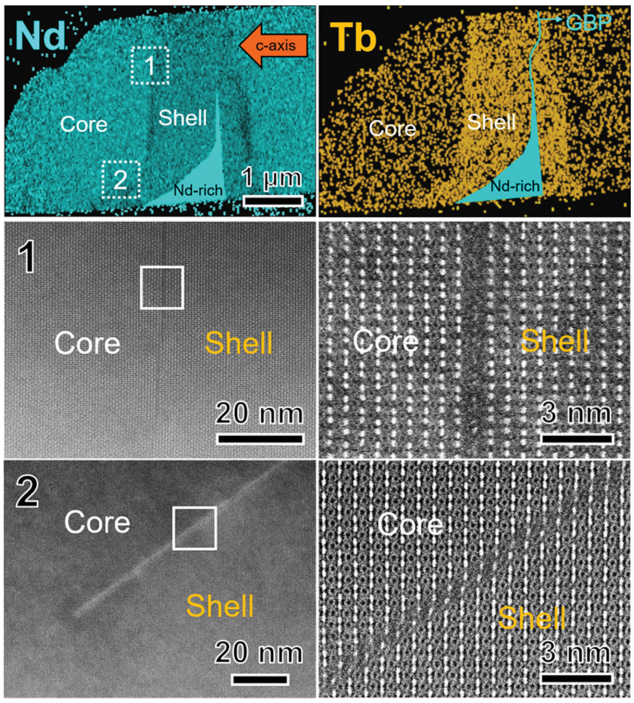

Fig. 14. (Color online) HAADF-STEM images of planar defects in $Nd_2Fe_{14}B$ crystal at core/shell interfaces. Note that images in 1 and 2 were taken from the region denoted as 1 and 2 in the Nd map (1st-row). The figures are reconstructed from the reference 19.

으로 갈수록 증가하는 shell 내 solute 농도는 모두 CILFM이 일어난 이후의 미세구조적 특징과 일치한다[19,54]. CILFM에 대한 2-D phase-field simulation을 통해서도 위와 같은 미세구조가 정확히 재현되었다(not shown here)[19]. Fig. 6, 7, 10, 11에서 기술 한 바와 같이, HRE 원자의 고상 확산에 대한 미세구조적 증거 또한 명확히 존재하기 때문에, 입계 확산 공정 처리된 Nd-Fe-B 소결자석 내 HRE-rich shell의 형성에는 CILFM과 HRE의 고상확산이 동시에 관여한다고 결론지을 수 있다.

Tb-rich shell과 core 간 계면에서의 HAADF-STEM 분석을 통해서(Fig. 14), 입계 확산 공정 동안의 액상 형성의 증거가 되는 적층결함(stacking fault)을 발견하였다. 액상의 응고로 인해 급격한 부피 변화가 일어나면 Fig. 14의 region 1과 2의 적층결함과 같은 면결함이 형성된다. 이는, Fig. 13에서 추측 한 대로 초기 입계상이 core/shell 계면 부분에 존재하였다는 것을 직접적으로 보여주는 증거이다. 왜냐하면, 900~970 °C에서의 입계 확산 공정 동안에 용융 될 수 있는 영역은 Nd-rich 입계상과, 그와 인접한 일부의 $Nd_2Fe_{14}B$ 주상 표면이 유일하기 때문이다[19,21,22,24]. Seelam *et al.*은 facet한 core/shell 계면 및 입계 확산 공정 동안의 액상 형성을 근거로, HRE-rich shell의 형성 기구를 HRE 원자가 용해된 액상의 응고라고 제안하였다[24]. 하지만, 이는 Fig. 13에서 관찰 된 바와 같이 1~4 μm 두께의 매우 두꺼운 shell의 형성을 설명하지 못한다. Shell의 형성이 액상의 응고에서 기인한다면, 형성된 shell의 두께만큼 입계 확산 공정 동안에 $Nd_2Fe_{14}B$ 주상의 표면이 용융되어야 하는데, 주상의 녹는점(~1180 °C)을 감안하면 이는 불가능하다. Fig. 14에서 기술한 바와 같이 주상 표면의 극히 일부분만이 용융된다 하더라도, CILFM에 의한 입계상의 이동 현상을 통해서라면 매우 두꺼운 shell의 형성 또한 설명이 가능해진다. 따라서, CILFM 현상은, 기존에 제안된 HRE-rich shell 형성기구들의 맹점을 보완할 수 있는 보다 명확하게 정립된 shell 형성의 근원이다.

CILFM에 의해 HRE-rich shell이 형성되면, Fig. 12와 같이 결정립 조대화가 불가피하다. 이를 억제하면 입계 확산 공정을 통해 Nd-Fe-B 자석의 보자력을 더욱 향상시킬 수 있다. CILFM에 의한 결정립 조대화 현상은 입계상 부근에서의 화학조성 변화뿐만 아니라 공정 온도에도 영향을 받는다. 즉, 입계 확산 공정 온도를 감소시키면 CILFM에 의한 결정립 조대화를 일부 억제할 수 있다. 게다가, section II-2에서 설명하였듯이, 입계 확산 공정 온도를 감소시키면 입계 확산 처리 단계에서 HRE의 입계상 응집을 유도할 수 있고 이로 인해 확산 후 열처리 동안에 더 높은 HRE 함량(*i.e.*, 더 높은 결정자기이방성)을 갖는 secondary shell을 자기적으로 가장 취약한 입계상/주상 계면에 효율적으로 형성시킬 수 있다. 하지만, 기존보다 낮은 온도에서의 입계 확산 공정은, HRE의 확산 channel인 액상의 형성량 또한 감소시키기 때문에 HRE의 입계 확산 깊이 감소를 유발한다. 따라서, 입계 확산 공정 온도 감소를 통해 CILFM에 의한 결정립 조대화를 억제하고 결정자기이방성이 높은 secondary shell을 형성하면서 HRE의 입계 확산 깊이를 향상시키기 위해서는, section II-3에서 기술 한 바와 같이 새로운 저융점 HRE-X 확산 물질을 개발하는 것이 핵심이다. HRE의 융점을 낮출 수 있고, 주상에 대한 용해도가 거의 없어서 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 강자성 특성을 저해하지 않는 동시에, Nd-rich 입계상의 구조/화학적 성질을 향상시킬 수 있는 원소(*e.g.*, Al, Cu, Ga 등[43,44,46-48,50,52,55].)를 선별하여 HRE와의 비율 및 그에 따른 입계 확산 공정 온도를 최적화하면 Nd-Fe-B 자석의 보자력을 극대화할 수 있는 진화된 입계 확산 공정이 개발될 수 있을 것이라 기대한다.

IV. 결　　론

본 논문에서는 현재까지 필자가 얻은 연구 결과를 중심으로 Nd-Fe-B 자석 내에서의 HRE-불화물과 HRE-수화물의 상형성 및 확산거동의 차이를 설명하였고, Dy-vapor를 이용한 입계 확산 처리 단계 및 후 열처리 단계 별 자석의 미세구조

적 특징을 보고하였다. 또한, 심도 있는 미세구조 분석 결과를 기반으로 오랜 시간 미제로 남아있던 HRE-rich shell 형성의 기원을 정립하였다.

HRE-화합물을 활용하는데 있어서, HRE의 입계 확산 깊이를 향상시키기 위해서는 입계 확산 물질로써 HRE-수화물을 이용하는 것이 유리하고, 이 때 HRE-불화물을 자석에 선 첨가하여 HRE 입계 확산의 방해 요소인 RE-oxide의 형성을 사전에 억제하는 것이 매우 중요하다. 또한, 입계 확산 공정(고온에서의 입계 확산 처리 단계 및 저온에서의 후 열처리 단계)의 확산 처리 단계에서, 융점이 낮은 HRE-함유 확산 물질을 사용하여 확산 처리 온도를 낮춤으로써, HRE의 입계 확산 깊이를 향상시킴과 동시에 HRE의 입계응집을 유도하여, 후 열처리 동안에 높은 HRE 함량을 갖는 secondary shell을 자석 전체에 균질하게 형성시키는 것이 입계 확산 공정 자석의 보자력 극대화를 위한 핵심 요소이다. 이를 통해 CILFM에 의한 결정립 조대화 현상 또한 억제할 수 있기 때문에, 저융점 HRE-X 확산 물질을 이용한 저온 입계 확산 공정 연구는, 향후 산업계 및 학계에서 극미량의 HRE 사용으로 30 kOe 이상의 고보자력을 갖는 Nd-Fe-B 영구자석을 개발하는데 중요한 구심점이 될 것이라 믿는다.

감사의 글

We sincerely thank all the collaborators, including Prof. Seong-Rae Lee (Advisor, Korea University), Prof. Kazuhiro Hono (Director of Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, NIMS), Dr. Satoshi Hirosawa (Director of Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials, NIMS), Dr. Tadakatsu Ohkubo (Group Leader of Magnetic Materials Analysis Group, NIMS), for their scientific contributions and valuable advices. This work was partly supported by Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) grant funded by the Korea government (MOTIE) (No. 20010817).

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. Sankar, and J. P. Liu, Adv. Mater. **23**, 821 (2011).
[5] Y. Matsuura, J. Magn. Magn. Mater. **303**, 344 (2006).
[6] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. **41**, 3844 (2005).
[7] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. **42**, 2909 (2006).
[8] M. Itakura, M. Namura, M. Nishida, and H. Nakamura, Mater. Trans. **61**, 438 (2020).
[9] M. Komuro, Y. Satsu, and H. Suzuki, IEEE Trans. Magn. **46**, 3831 (2010).
[10] T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, Acta Mater. **93**, 95 (2015).
[11] K. H. Bae, T. H. Kim, S. R. Lee, S. Namkung, and T. S. Jang, IEEE Trans. Magn. **49**, 3251 (2013).
[12] K. H. Bae, T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, J. Alloys Compd. **612**, 183 (2014).
[13] M. Soderznik, K. Z. Rozman, S. Kobe, and P. McGuiness, Intermetallics **23**, 158 (2012).
[14] F. Xu, J. Wang, X. Dong, L. Zhang, and J. Wu, J. Alloys Compd. **509**, 7909 (2011).
[15] M. Soderznik, M. Korent, K. Z. Soderznik, M. Katter, K. Ustuner, and S. Kobe, Acta Mater. **115**, 278 (2016).
[16] X. Cao, L. Chen, S. Guo, R. Chen, G. Yan, and A. Yan, Scr. Mater. **119**, 40 (2016).
[17] T. H. Kim, S. R. Lee, S. J. Yun, S. H. Lim, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, Acta Mater. **112**, 59 (2016).
[18] T. Ma, X. Wang, X. Liu, C. Wu, and M. Yan, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 215001 (2015).
[19] T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Koyama, Y. Fujikawa, M. Miwa, Y. Enokido, T. Ohkubo, and K. Hono, Scr. Mater. **178**, 433 (2020).
[20] S. M. Kim, D. S. Ko, H. S. Lee, D. H. Kim, J. W. Roh, and W. Y. Lee, J. Alloys Compd. **780**, 574 (2019).
[21] T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, Acta Mater. **172**, 139 (2019).
[22] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, Acta Mater. **61**, 1982 (2013).
[23] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, J. Appl. Phys. **107**, 09A745 (2010).
[24] U. M. R. Seelam, T. Ohkubo, T. Abe, S. Hirosawa, and K. Hono. J. Alloys Compd. **617**, 884 (2014).
[25] N. Watanabe, M. Itakura, N. Kuwano, D. Li, S. Suzuki, and K. Machida, Mater. Trans. **48**, 915 (2007).
[26] N. Watanabe, H. Umemoto, M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, and K. Machida, J. Microscopy **236**, 104 (2009).
[27] L. Zhou, J. Li, X. Cheng, T. Liu, X. Yu, and B. Li, J. Rare Earths. **35**, 559 (2017).
[28] N. Oono, M. Sagawa, R. Kasada, H. Matsui, and A. Kimura, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 297 (2011).
[29] M. Tang, X. Bao, K. Lu, L. Sun, J. Li, and X. Gao, Scr. Mater. **117**, 60 (2016).
[30] X. Liu, X. Wang, L. Liang, P. Zhang, J. Jin, Y. Zhang, T. Ma, and M. Yan, J. Magn. Magn. Mater. **370**, 76 (2014).
[31] M. Tang, X. Bao, K. Lu, L. Sun, X. Mu, J. Li, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **442**, 338 (2017).
[32] M. W. Lee, D. R. Dhakal, T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, and T. S. Jang, Arch. Metall. Mater. **60**, 1407 (2015).

[33] J. Di, G. Ding, X. Tang, X. Yang, S. Guo, R. Chen, and A. Yan, Scr. Mater. **155**, 50 (2018).
[34] G. Chen, X. Bao, K. Lu, X. Lv, Y. Ding, M. Zhang, C. Wang, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **477**, 17 (2019).
[35] K. Lu, X. Bao, Y. Zhou, X. Lv, Y. Ding, M. Zhang, C. Wang, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **500**, 166384 (2020).
[36] K. Lu, X. Bao, G. Chen, X. Mu, X. Zhang, X. Lv, Y. Ding, and X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. **477**, 237 (2019).
[37] K. Lu, X. Bao, M. Tang, G. Chen, X. Mu, J. Li, and X. Gao, Scr. Mater. **138**, 83 (2017).
[38] Y. J. Wong, H. W. Chan, Y. I. Lee, W. C. Chang, C. H. Chiu, and C. C. Mo, AIP Adv. **9**, 125238 (2019).
[39] S. E. Park, T. H. Kim, S. R. Lee, D. H. Kim, S. Namkung, and T. S. Jang, IEEE Trans. Magn. **47**, 3259 (2011).
[40] T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, J. Appl. Phys. **115**, 17A763 (2014).
[41] J. Y. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, J. Appl. Phys. **117**, 17B505 (2015).
[42] T. Oikawa, H. Yokota, T. Ohkubo, and K. Hono, AIP Adv. **6**, 056006 (2016).
[43] T. H. Kim, S. R. Lee, S. Namkung, and T. S. Jang, J. Alloys Compd. **537**, 261 (2012).
[44] T. H. Kim, S. R. Lee, D. H. Kim, S. Namkung, and T. S. Jang, J. Appl. Phys. **109**, 07A703 (2011).
[45] T. H. Kim, S. R. Lee, D. H. Kim, and T. S. Jang, Met. Mater. Int. **17**, 329 (2011).
[46] T. H. Kim, S. R. Lee, M. W. Lee, T. S. Jang, J. W. Kim, Y. D. Kim, and H. J. Kim, Acta Mater. **66**, 12 (2014).
[47] T. H. Kim, S. R. Lee, K. H. Bae, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, Acta Mater. **133**, 200 (2017).
[48] T. H. Kim, S. R. Lee, J. W. Kim, Y. D. Kim, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, J. Appl. Phys. **115**, 17A770 (2014).
[49] X. D. Xu, T. T. Sasaki, J. N. Li, Z. J. Dong, H. Sepehri-Amin, T. H. Kim, T. Ohkubo, T. Schrefl, and K. Hono, Acta Mater. **156**, 146 (2018).
[50] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, and K. Hono, J. Mater. Res. **24**, 413 (2009).
[51] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, Acta Mater. **115**, 269 (2016).
[52] M. Matsuura, S. Sugimoto, T. Fukada, R. Goto, and N. Tezuka, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 082019 (2010).
[53] J. Li, L. Liu, H. Sepehri-Amin, X. Tang, T. Ohkubo, N. Sakuma, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, Acta Mater. **161**, 171 (2018).
[54] H. K. Rang, S. Hackney, and D. N. Yoon, Acta Metall. **36**, 695 (1988).
[55] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, Scr. Mater. **113**, 218 (2016).