

硬盘磁头-碟界面润滑剂 失效机理及添加剂 X-1P 的性能研究

吕兴栋^{a*}, 舒万良^a, 石鹏途^a, 杨明楚^b

(a. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; b. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100082)

摘要: 采用热重分析(TGA)、傅立叶红外光谱分析(FTIR)和磁头起飞降落(CSS)等试验方法,研究了硬盘磁头-碟界面润滑层 PFPE 的失效机理以及添加剂 X-1P 在磁头-碟界面润滑剂中的作用. 研究表明,高温条件下磁头材料 Al_2O_3 会诱导磁头-碟界面润滑剂 PFPE 发生歧化降解,造成磁头-碟界面润滑层失效. 添加剂 X-1P 因其特殊的分子结构和化学性能,可作为一种有效稳定剂添加到磁头-碟界面润滑剂 PFPE 中,减弱磁头材料 Al_2O_3 作为催化反应中心的催化反应活性,减缓磁头-碟界面润滑剂 PFPE 的高温歧化降解,改善磁头-碟界面的 CSS 性能.

关键词: 磁头-碟界面; 润滑剂; 添加剂; 歧化降解

中图分类号: O484.1; O433 文献标识码: A

Study on Failure Mechanism of HDI Lube and Performances of Lube Additive X-1P

Lü Xingdong^{a*}, Shu Wangen^a, Shi Pengtu^a, Yang Mingchu^b

(a. Chemistry & Chemical Engineering College of Central-south University, Changsha, 410083;

b. Material Science & Engineering Department of Tsinghua University, Beijing 100082)

Abstract As a key part of Hard Disc (HDI), the thin film of lube is possibly degraded and destroyed by the interaction between the magnetic head and disk during the hard disk working. Both TGA and FTIR are used to study lube's failure mechanism of HDI and investigate the function of X-1P as an additive in HDI lube. TGA experiment results show that the sample PFPE/X-1P/ Al_2O_3 is much more stable than the sample PFPE/ Al_2O_3 just as sample PFPE, and the sample PFPE/ Al_2O_3 will degrade with high speed at enough high temperature. FTIR experiments present the results similar to that of TGA experiments. From IR sorption spectra at different heating times for the three samples, it can be found that the sample PFPE & the sample PFPE/X-1P/ Al_2O_3 are similarly stable, but different from the sample PFPE/ Al_2O_3 for which new CF=O absorption peak appeared after heated for 15 min and became stronger with the extending for heating time. FTIR experiment results further verifies that alumina is a catalyst for PFPE degradation reaction and X-1P can effectively passivate the catalyst and stabilize PFPE. In order to investigate X-1P's role to mechanical & tribological performances of HDI, the CSS experiment is also performed and the experiment results tell that the presence of X-1P dip-coated on the magnetic head can greatly reduce the friction between head and disk and improve CSS performance of HDI. In addition, the failure mechanism of HDI lube and X-1P's working principle as a HDI lube additive are analyzed and discussed respectively. The aluminum atom of alumina has empty orbits which can accept isolated electron pairs, and is a kind of Lewis acid with stronger electro-

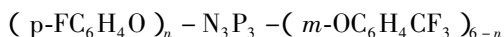
philic trend. Oxygen atom of PFPE has isolated electron pairs and shows nucleophilic trend. When the magnetic head contacts with the HDI lube, it is possible for alumina to induce PFPE to disproportionally degrade first from the ether bonding at enough high moment temperature. For X-1P, owing to its special molecule structure, not only has a good chemical stability but also shows stronger nucleophilic trend. When alumina contacts with the compounds of X-1P and PFPE, X-1P can be absorbed on the alumina surface prior to PFPE and keeps PFPE out of contact with alumina, and as such to protect PFPE out of degradation.

Keywords Head-disk interface, Lube, Additive, Disproportionation degradation

1 引言

电脑硬盘工业中, 硬盘储存密度越来越高, 从而对磁头、磁碟以及磁头-碟界面的性能提出了更高的要求。目前, 对一个 40 ~ 100 Gb/In² 的硬盘来说, 磁头-碟界面空间仅为 5 ~ 15 nm, 并且随着硬盘储存密度的进一步增大, 磁头飞行高度将会降至 10 nm 以下, 这就要求磁头-碟界面具有更好的机械摩擦性能, 以便尽可能地减小磁头和磁碟之间的碰撞和摩擦, 保持磁头稳定飞行^[1, 2]。全氟聚醚(PFPE)具有化学性质稳定、表面张力低及流动性好等特性, 被广泛用作硬盘磁头-碟界面润滑剂^[3, 4]。它的涂膜厚度、化学稳定性、粘度(分子量)及回流扩散性等对磁头-碟界面性能有很大影响^[5, 6]。当硬盘处于工作状态时, 磁头在高速(5400 ~ 7200 r/min)运转的磁碟上起飞或降落, 磁头和磁碟之间的相互作用会影响磁碟上面润滑层的分布, 甚至引起润滑层的分解, 从而可能造成磁头-碟界面磨损增大, 引起界面失效^[7, 8]。磁头-碟界面润滑剂的稳定性与 PFPE 的平均分子量及分子结构有关, 尤其是 PFPE 分子的终端官能团, 不但影响 PFPE 的热稳定性, 还决定了 PFPE 与碟上碳层的吸附强度, 最终影响 PFPE 的回流性^[8]。

X-1P 因其特殊的化学结构和性能, 可作为一种含磷的添加剂应用到磁头-碟界面^[9-11]。它的化学结构式为:



式中 $n = 0, 1, 2, \dots, 6$ (本工作取 $n = 2$), 化学名称为: 1, 3, 5, 2, 4, 6-三唑三磷 2, 2, 4, 4, 6, 6-六氢-4-对氟苯氧基-3-三氟甲基苯氧基磷嗪, 是一种氟代芳氧基磷嗪, 具有很高的热稳定性^[12]。

本工作作用分析纯三氧化二铝代替磁头材料, 运用化学分析手段, 对磁头-碟界面润滑剂 PFPE 的失效机理进行了研究, 并结合磁碟起飞降落(CSS)试验进一步研究和探讨了添加剂 X-1P 在磁碟界面润滑剂中的作用。

2 试验

2.1 样品准备

硬盘磁碟润滑剂选用全氟聚醚(PFPE)Z-Dol 2000。其结构式为 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CF}_2-\text{O})_m-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n]-\text{CH}_2-\text{OH}$, 平均分子量 2000。X-1P 样品由 DOW 公司提供, Al_2O_3 为无定形(分析纯)。根据表 1, 将样品配好, 搅拌均匀后备用。

表 1 试验样品配比一览表

Table 1 Sample preparation table for experiments

Sample	Component	Weight ratio
PFPE	Z-Dol 2000	100%
PFPE/ Al_2O_3	Z-Dol 2000, Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Z-Dol 2000} = 10\%$
PFPE + X-1P/ Al_2O_3	Z-Dol 2000, X-1P, Al_2O_3	$\text{X-1P}/\text{Z-Dol 2000} = 5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Z-Dol 2000} = 10\%$

2.2 热重分析(TGA)

分别取表 1 中三种样品适量, 在 220℃ 和氮气气流保护下进行热重分析试验(热重分析仪型号: EXSTAR 6000), 记录失重比率与时间的关系。试验

时, 将温度升至目标温度的时间控制在 1 min 以内。

取样品 PFPE/ Al_2O_3 分别在 25、50、100、150、200、250℃ 和氮气气流保护下进行热重分析试验, 记录失重比率与时间的关系。试验时, 将温度升至目

标温度的时间控制在 1 min 以内。

2.3 傅立叶红外光谱分析 (FTIR)

取上述三种样品各四份,在 220°C 焗炉中分别加热 0、15、30、120 min,取出后立即做 FTIR 分析。

2.4 磁头起飞降落 (CSS) 试验

将 X-1P 溶解在 HFE7100 中配成为 4‰ 的溶液。取 MAXTOR 磁头在上述溶液中浸镀 30 min,然后以 2 m/s 的速度拉起,在 50°C 焗炉中焗 30 min,取出冷却后在 CETR CSS (contact start-stop) 测试仪上进行 2×10^4 个连续起飞降落循环试验(碟上 PFPE 膜的厚度为 1.0 ~ 1.5 nm,碟的转速为 5.6×10^3 r/min),用张力测量感应器 (Strain Gauge Sensor) 记录第一个试验循环和最后一个试验循环磁头-碟界面摩擦力的大小,并与空白磁头对比。

3 试验结果

3.1 热重分析 (TGA) 结果

图 1 是三种样品在 220°C 的 TGA 试验结果。刚开始加热时,三种样品重量损失速率均很大,一方面是由于刚开始加热时浓度较高,反应速度较快;另一方面是由于混合物中部分低分子量成分的挥发;加热 5 min 后,PFPE 和 PFPE + X-1P/Al₂O₃ 的重量几乎不发生变化,而 PFPE/Al₂O₃ 却一直保持较高的重量损失速率,加热 2 h 后,PFPE/Al₂O₃ 中的 PFPE 几乎全部分解。三种样品的热稳定性为:PFPE ≈ PFPE + X-1P/Al₂O₃ > PFPE/Al₂O₃。这说明 Al₂O₃ 的存在加速了 PFPE 的分解,即 Al₂O₃ 对 PFPE 的热分解有催化作用,而 X-1P 的添加有效减弱了 Al₂O₃ 的催化反应活性,有助于保持 PFPE 的热稳定性。

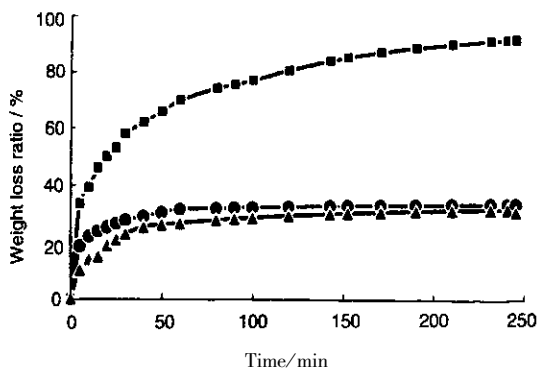


图 1 重量损失 ~ 时间曲线 (220°C)

Fig. 1 Weight loss ratio vs heating time for different samples (220°C)

● PFPE + X-1P/Al₂O₃, ■ PFPE/Al₂O₃, ▲ PFPE

图 2 是样品 PFPE/Al₂O₃ 在不同温度下的 TGA 试验结果。室温下,即使有催化剂 Al₂O₃,PFPE 的重量也几乎不发生变化,但随着温度逐渐升高,重量损失速率越来越大,当温度达到 250°C,在前 30 min 内,重量损失几乎达到百分之百。这说明温度对 PFPE 的分解速率有着很大的影响,在常温下 PFPE/Al₂O₃ 体系很稳定,几乎不发生分解,但随着温度的升高,特别是高于 200°C 时,分解速率变得很快。

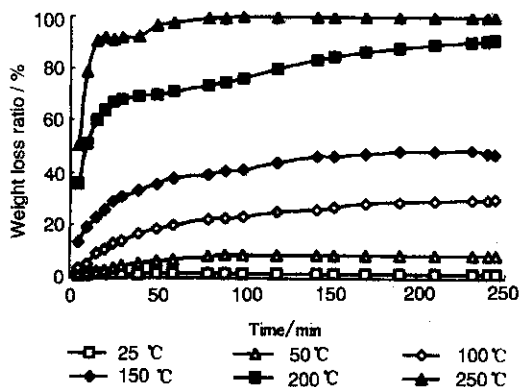


图 2 PFPE/Al₂O₃ 不同温度下的重量损失 ~ 时间曲线

Fig. 2 PFPE/Al₂O₃ weight loss ratio vs heating time at different temperatures

3.2 傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析结果

图 3 是三种样品在不同加热时间段的 FTIR 谱。图 3a 中,1100 ~ 1300 cm⁻¹ 处出现宽而强烈的吸收峰是醚键 C - O 的伸缩振动;3450 cm⁻¹ 附近出现的是 O - H 的伸缩振动;1400 cm⁻¹ 附近出现的是 C - F 的伸缩振动。不同加热时间段的 IR 谱几乎完全重合,都没有出现明显的新吸收峰。但在加热 2 h 的 IR 谱上,2400 cm⁻¹ 处出现了一个新的吸收峰,经测试软件分析,证实是 CO₂ 吸收峰。这说明,此时仍有部分 PFPE 发生了反应。图 3b 中,当 PFPE/Al₂O₃ 加热到 15 min 时,1850 cm⁻¹ 附近出现一个新的吸收峰,经测试软件分析,是 CF = O 的伸缩振动。随加热时间的延长,CF = O 吸收峰变得更加强烈,而 3450 cm⁻¹ 附近出现的 O - H 伸缩振动峰逐渐消失,同时 2400 cm⁻¹ 处慢慢出现了 CO₂ 吸收峰。图 3c 中,PFPE + X-1P/Al₂O₃ 在不同加热时间段的 IR 谱跟纯 PFPE 的结果几乎完全一致:1850 cm⁻¹ 附近没有出现新的 FC = O 伸缩振动吸收峰,同时 3450 cm⁻¹ 附近的 O - H 伸缩振动吸收峰也未消失。

比较三种样品的 FTIR 结果,我们可以得出与热重分析相似的结论:高温下,磁头材料 Al₂O₃ 会诱

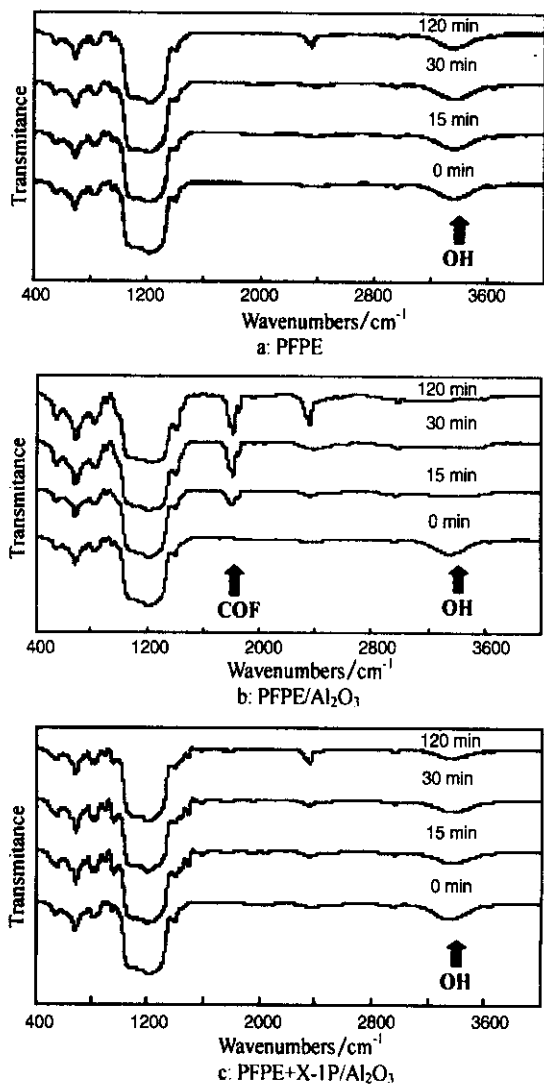


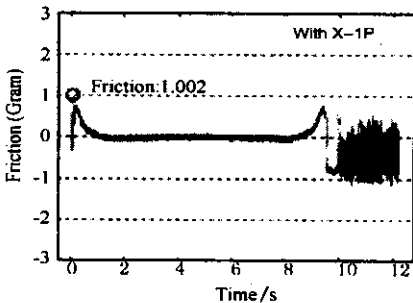
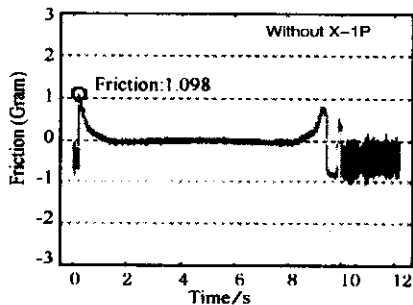
图 3 三种样品的红外吸收光谱

Fig. 3 IR absorption spectrum for three samples

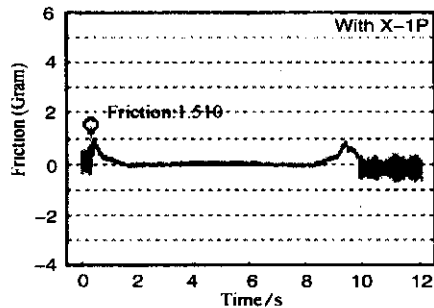
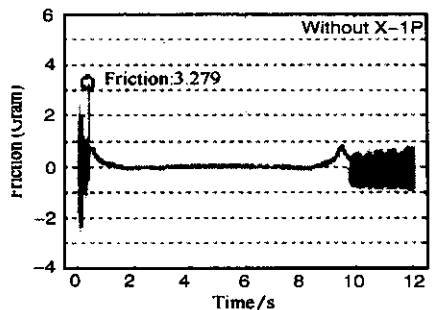
发磁头-碟界面润滑剂 PFPE 发生催化分解反应,产生 C=O 基及二氧化碳等产物;在 PFPE 中添加适量的 X-1P,可有效地抑制 PFPE 的催化分解反应,增强其热稳定性。

3.3 CSS 试验结果

图 4 是 CSS 试验结果,与空白磁头结果相比,镀 X-1P 磁头显示出更好的 CSS 性能。最初起飞时,二种磁头产生的最大摩擦力相近(约为 1.00 g),随着试验的进行,磁头起飞降落时产生的摩擦力越来越大,在最后一个循环,镀 X-1P 磁头起飞时的最大摩擦力增大到 1.510 g,但远比空白磁头小。这说明 X-1P 能够改善磁头-碟界面的机械摩擦性能,可作为一种有效的磁头-碟界面润滑剂添加剂应用到磁头-碟界面中,改善磁头-碟界面的 CSS 性能。



A: Initial take-off plot by strain gauge sensor



B: Final take-off plot by strain gauge sensor

图 4 CSS 试验结果

Fig. 4 CSS testing results

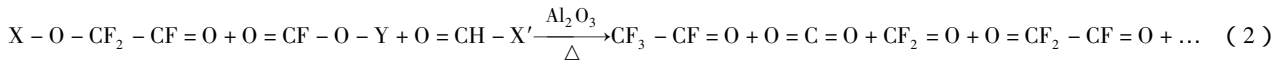
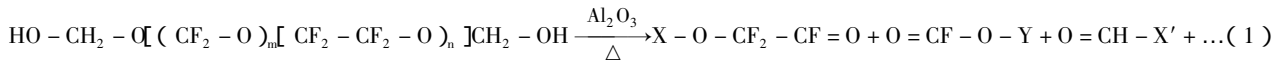
4 分析与讨论

4.1 磁碟界面润滑剂 PFPE 的热催化降解

在电脑硬盘中,作为磁头主要材料的 Al_2O_3 与 $AlCl_3$ 一样也是一种 Lewis 酸, Al^{3+} 具有空轨道,是电子对的接受体。而 PFPE 分子醚键上的氧有孤对电子,是 Lewis 碱。当硬盘工作时,磁头与高速旋转的磁碟之间产生剧烈摩擦和碰撞,使局部瞬间温度高达 $200^\circ C$ [13],同时磁头材料 Al_2O_3 (Lewis 酸)与磁

头-碟界面润滑剂 PFPE 相接触,能诱发 PFPE 发生歧化降解反应,产生新的官能团 $>C=O$ 以及 CO_2 等低分子化合物, Bhushan 等在研究磁带润滑剂 PFPE

的分解机理时也得到相似的结论^[14]. 对 Z-Dol 2000 而言,歧化反应发生在醚键的接合处,可能的反应步骤为(X、Y、X'表示不同的有机高分子基团):



4.2 添加剂 X-1P 的作用机理

从图 5 可知, X-1P 分子杂环有两种类型的取代基(间位)-三氟甲基苯氧基和(对位)-氟苯氧基,它们以 2:1 随机接在杂环磷原子上. X-1P 中含有多个苯环,苯环中六个碳原子的 p 轨道电子相互重叠,能够通过氧原子上的未共用电子对和杂环形成一个离域的共轭 Π 增强了 X-1P 的化学稳定性;同时 P、N、O 原子又有孤对电子,因而 X-1P 又具有一定的亲核性能. 另外,苯环上的吸电子基团对位氟取代基及间位三氟甲基对共轭 Π 有较强的钝化作用,也进一步减弱了 X-1P 的化学反应活性. 从表面能的角度考虑,相对于 PFPE, X-1P 具有较低的 F 含量,其表面能相对较高,更易润湿和吸附在磁头表面.

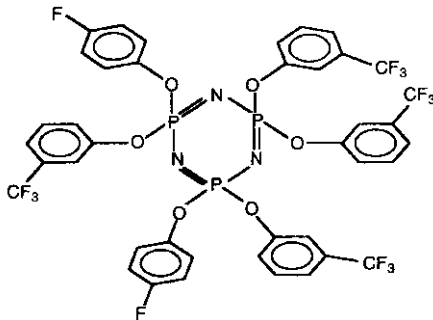


图 5 X-1P 分子结构式($n=2$)

Fig. 5 Molecule structure of X-1P($n=2$)

综上所述,在 PFPE + X-1P/ Al_2O_3 体系中,由于 X-1P 既有较强的亲核性,又有较强的化学稳定性,当磁头在磁碟表面高速转动时, X-1P 会优先于 PFPE 转移到磁头表面,形成一层稳定的保护膜覆盖在磁头上,使磁头材料 Al_2O_3 被保护膜包裹住,避免其与 PFPE 直接接触而导致 PFPE 的催化降解,减弱了 Al_2O_3 作为催化反应中心的催化反应活性.

5 结论

磁头与高速旋转的磁碟之间的剧烈碰撞和摩擦,在磁头-碟界面产生局部瞬间高温,同时磁头材料 Al_2O_3 与润滑剂相接触,会诱导润滑剂发生歧化降解反应,破坏碟表面的润滑保护层. X-1P 由于其

特殊的分子结构,具有较强的亲核性以及较好的化学稳定性,可作为一种有效稳定剂添加到 PFPE 中. 它可以优先于 PFPE 转移到磁头表面,形成一层稳定的保护膜覆盖在磁头上,减弱磁头材料 Al_2O_3 的催化反应活性,减缓润滑剂的高温歧化降解反应,有利于保护磁碟表面的润滑层,提高磁头-碟界面润滑剂 PFPE 的耐久性,改善磁头-碟界面的 CSS 性能.

参 考 文 献

- [1] Menon A K. ASME Proceedings of the Symposium on the Interface Technology Towards 100Gbit/in², 1999. 1
- [2] Sheng G, Liu B, Zhu Y L. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, **209**: 163
- [3] Karis T E, Tyndall G W, Waltman R J. *Tribol. Trans*, 2001, **44**: 249
- [4] Qi Shangkui (齐尚奎), Yu Laigui (余来贵), Liu Weimin (刘维民), et al. *Tribology Trans* (摩擦学报), 1999, **19**: 239
- [5] Waltman R J, Khurshudov A G. *Tribology Letters*, 2002, **13**: 197
- [6] Khurshudov A, Waltman R J. *Tribology Letters*, 2001, **11**: 143
- [7] Zhu Y L, Leng Q F, Li Y H. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, **35**: 2403
- [8] Xingzhong Zhao, Bharat Bhushan. *Tribology Letters*, 2001, **11**: 134
- [9] Zhao Q, Kang H J, Talke F E, et al. *J. Lubr. Eng.*, 1999, **1**: 16
- [10] Hara H, Nishiguchi I, Sagi S, Tsuboi S. *Tribol. Letters*, 2001, **10**: 143
- [11] Mate C M, Kasai P H, Tyndall G W, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 1998, **34**: 1744
- [12] Yie Chengfeng (叶承峰), Zhang Zefu (张泽抚), Liu Weimin (刘维民). *Tribology Trans* (摩擦学报), 2001, **21**: 235
- [13] Yuan Z M, Liu B, Jiwen Wang. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**: 6158
- [14] Xingzhong Zhao, Bharat Bhushan. *Tribology Letters*, 2001, **11**: 133