



## Sind Fluorwachse wirklich das *non plus ultra*?

Matthias Scherge, Thierry Langer\*

\*Biathlon Team Belgium/TU Clausthal

### ARTIKELINFORMATION

Schlüsselworte:

Skipräparation

Fluorwachse

Gleittests

### KURZFASSUNG

Fluorierte Skiwachse gelten auf Grund ihrer sehr guten Wasserabstoßung als das *non plus ultra* im Skisport. Mit dem angekündigten Fluorwachsverbot durch die FIS gerät dieses Qualitätsmerkmal jedoch in den Hintergrund. Mit der Entdeckung des Lotuseffekts wurde deutlich, dass die Wirkung der Wasserabstoßung aus der Kombination einer unpolaren (Wachs-) Oberfläche und einer entsprechenden optimalen Rauheit erwächst. Daher beschäftigt sich der Beitrag mit dieser Kombination und präsentiert Ergebnisse, die mit 3 unterschiedlich fluorierten Wachsen und 5 Paar unterschiedlich geschliffenen Ski erhalten wurden. Die Bewertung der Gleiteigenschaften erfolgte unter Laborbedingungen in einer Skihalle und wurde durch Analysen der Wasserabstoßung sowie der Topographie der Ski flankiert.

©Team Snowstorm

## 1 Einführung

Die Tage der Fluorwachse sind gezählt, seit dem der Weltskiverband FIS deren Verbot ab der Wettkampfsaison 2020/21 für alle seine Disziplinen beschlossen hat. Seit dem, und teilweise auch schon vorher, laufen umfangreiche Testserien der Wachshersteller, um Fluorwachse durch andere Substanzen zu ersetzen. Dieses Unterfangen ist mühsam, da auf Grund der physikalisch/chemischen Eigenschaften von Fluor nur das Aufbringen atomaren Wasserstoffs auf die Skioberfläche ähnlich starke Wasserabstoßungseffekte bewirken würde, was aber eher eine theoretische Lösung darstellt. Mittels atomistischer Simulation – und so tief muss man in die physikalische Trickkiste greifen – konnte gezeigt werden, dass der Abschluss einer Festkörperoberfläche (physikalisch als Terminierung bezeichnet) durch Fluor, die Wolke der Valenzelektronen so tief in den Festkörper verlagert, dass das polare Wasser keine Andockmöglichkeit findet und, makroskopisch gesprochen, abperlt [1]. Der Abperleffekt durch die wirkende Hydrophobie wird durch die Mikrostruktur der Oberfläche befördert. Diese Kombination ist eines der elementaren Reinigungsmechanismen der Natur. Pflanzen bilden etwa 5 bis 20 Mikrometer hohe und 10 bis 15 Mikrometer voneinander entfernte Rippen oder Erhebungen aus Wachs, so dass das Wasser auf Grund der Oberflächenspannung nicht in die Zwischenräume eindringen kann und keinen Halt findet [2]. Der Wasserabstoßungseffekt steigt, je unpolarer die Oberfläche ist. Da Schliftstrukturen zum Teil ähnliche Dimensionen wie oben genannte Blattstrukturen aufweisen, eröffnet sich hier ein Weg zur Ablösung von Fluorwachsen.

In Tests unter Laborbedingungen wurden 3 verschieden stark fluorierte Wachse getestet, die auf 5 Langlaufski mit unterschiedlichen Schliffen aufgebracht wurden. Vor den Gleittests wurde die Fähigkeit zur Wasserabstoßung quantifiziert und die Schriffe einer exakten Rauheitsanalyse unterzogen.

## 2 Experimenteller Hintergrund

### 2.1 Ski, Wachse und Schliffe

#### *Ski*

Als Versuchsski kam der GERMINA SXC 901 zum Einsatz. Durch Cap-Bauweise mit Carbonfasern weist der Ski eine extreme Steifigkeit auf und sorgt auch bei kräftigem Abdruckverhalten für sehr gute Spurstabilität. Der Ski hat einen NANO Graphite Rennbelag. Neben den Germina Ski wurde ein Ski des Herstellers Salomon als Referenz genutzt. Dieser Ski wurde mit einem Grundwachs präpariert.

#### *Wachse*

Es wurden insgesamt drei verschiedene Hartwachse verwendet. Es handelte sich bei allen Wachsen um Gleitwaxse. Tabelle 1 zeigt die verwendeten Wachse und deren Einsatzbereich.

**Tab. 1:** Verwendete Wachse.

Bezeichnung	Temperatur °C	
	Luft	Schnee
Wachs1	+10 bis -4	-0 bis -6
Wachs2	-2 bis -11	-4 bis -12
Wachs3	-9 bis -30	-10 bis -30

#### *Schliffe*

Die Schliffe wurden von Montana Deutschland hergestellt. Zum Schleifen der verschiedenen Strukturen wurde eine Schnittgeschwindigkeit von 6 m/s, ein Vorschub von 12 m/min und ein Druck von 450 N verwendet. Die Schliffe unterschieden sich vor allem in der verwendeten Steigung. Insgesamt wurden fünf verschiedene Strukturen hergestellt: drei lineare Schliffe, ein mehrlagiger und ein kreuzversetzter Schliff. Tabelle 2 zeigt die verschiedenen Strukturen und deren Strukturparameter. Der mehrlagige Schliff ist durch wiederholtes Schleifen mit verschiedenen Steigungen entstanden, siehe auch [3].

**Tab. 2:** Verwendete Schliffe.

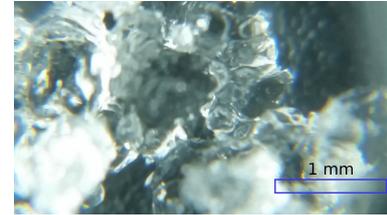
Schliff	Steigung [mm]	Zustellung [mm]
MD fein	0,23	0,2
MD mittel	0,35	0,2
MD grob	0,45	0,2
MD mehrlagig	0,23	0,1
	0,5	0,2
	1,5	0,2
MD kreuzversetzt	0,4	0,2
	0,75	0,2

### 2.2 Gleittests

Die Gleittests in der Skihalle Oberhof begannen jeweils mit einem Test auf ungewachstem Ski. Danach folgten das Aufbringen des ersten Wachses, der zugehörige Gleittest sowie die Herstellung eines vergleichbaren Ausgangszustands für die weiteren Tests durch Einsatz eines Wachsentferners. Nach der Präparation jedes Skis erfolgte auf der Nordostschleife (380 m) eine Einlaufrunde. Der Gleittest selbst wurde auf einer Gefällstrecke durchgeführt, sodass der Test ohne Einwirken körperlicher Kraft, nur durch Angleiten, initiiert werden konnte. Die Gleitstrecke, außerhalb der Loipe, hatte eine Länge von 30 m. Für das Angleiten wurde ein Vorlauf von 5 m gewählt. Ein optischer Sensor am Bein des Skiläufers wurde durch einen Startreflektor ausgelöst und durch das Passieren eines zweiten Reflektors gestoppt, siehe Bild 1. Wie bei der Referenzprobe ist jeder Ski dreimal getestet und der Mittelwert gebildet worden. Abschließend mussten, um Veränderungen der äußeren Bedingungen während der Gesamtdauer der Gleittests zu minimieren, alle mittleren Gleitzeiten auf die Gleitzeit des Referenzskis normiert werden.



**Abb. 1:** Gleittest in Skihalle. Zu erkennen sind Start- und Zielreflektor sowie der optische Sensor an der rechten Wade des Testers.



**Abb. 2:** Mikroskopische Aufnahme des Schnees.

Da die Gleitgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Gleitzeit ist, wird im Ergebnisteil eine relative Gleitgeschwindigkeit angegeben.

Zur Schneeanalyse kam ein optisches Kleinmikroskop mit sechzigfacher Vergrößerung zum Einsatz. Die mittlere Korngröße lag bei ca. 0,25 mm, siehe Bild 2. Die einzelnen Körner hatten abgerundete Kanten und lagen lose nebeneinander.

### 2.3 Bestimmung der Hydrophobie

Die Hydrophobie wurde durch die Bestimmung des Kontaktwinkels ermittelt [4]. Gegenüber Wasser zeigt eine hydrophile Oberfläche einen Kontaktwinkel um  $0^\circ$ . Sind die Oberflächen hydrophob oder superhydrophob beträgt der Kontaktwinkel ca.  $90^\circ$  bzw. mehr als  $90^\circ$ . Die Kontaktwinkel wurden mit einem Mikroskop bestimmt, welches auf das Profil des Tropfens gerichtet war. Mit Hilfe einer Digitalkamera konnte hierfür ein Video des Aufbringens eines  $1 \mu\text{l}$  Wassertropfens aufgenommen werden. Die Einzelbilder des Videos wurden anschließend mit der Software *VirtualDub 1.9.10* aufgeteilt und jeweils das zehnte Bild, eine halbe Sekunde nach der Aufbringung des Tropfens, ausgewählt. Für die einzelnen Versuche wurden jeweils drei Tropfen aufgebracht und das jeweilige Bild extrahiert. Zur Verbesserung der Statistik erfolgte die Bestimmung des links- sowie des rechtsseitigen Kontaktwinkels mit der Belagsoberfläche über die Software *ImageJ*.

### 2.4 Untersuchung der Topographie - Profilometrie

Die Messungen der Rauheit erfolgten mittels Konfokalmikroskop  $\text{Pl}\mu 2300$  der Firma Senofar-Tech S.L. Für alle Bilder wurde ein Objektiv mit zwanzigfacher Vergrößerung benutzt. Das Mikroskop erstellt 3d Aufnahmen der Oberfläche und gibt alle relevanten Rauheitskennwerte aus. Für die Charakterisierung der Skibeläge wurde der Traganteil genutzt, wie er in [5] beschrieben wurde, siehe auch [6].

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Rauheitskennwerte

Die Profilometrie kennt eine große Zahl von Rauheitskennwerten, die für bestimmte Anwendungsgebiete geeignete Aussagen liefern. Für die Bewertung von Skischliffen hat sich der Traganteil als besonders aussagefähig erwiesen. Der Traganteil gibt an, wieviel Prozent einer Oberfläche die Last trägt. Ist der Traganteil 100%, wird die Last des Athleten von einem perfekt ebenen Ski getragen. Hieran ist zu erkennen, dass der Traganteil immer deutlich kleiner als 100% sein muss. Für die verwendeten Schliffe ergibt sich das folgende Bild, siehe Tab. 3.

**Tab. 3:** Traganteile der Schliffe.

Schliff	<i>MD fein</i>	<i>MD mittel</i>	<i>MD grob</i>	<i>MD mehrlagig</i>	<i>MD kreuzversetzt</i>
Traganteil [%]	7,73	23,2	15,2	19,2	12,7

Eine Draufsicht, die 3d Ansicht sowie ein Profil der geschliffenen Oberfläche – hier am Beispiel des Schliff *MD mehrlagig* – zeigt Bild 3. Der dargestellte Bereich hat eine Abmessung von ca. 0,8 mm  $\times$  1,6 mm. Im Profil erkennt man die Überlagerung von Welligkeit und Rauheit, welche durch den dreimaligen Schleifvorgang verursacht wurde.

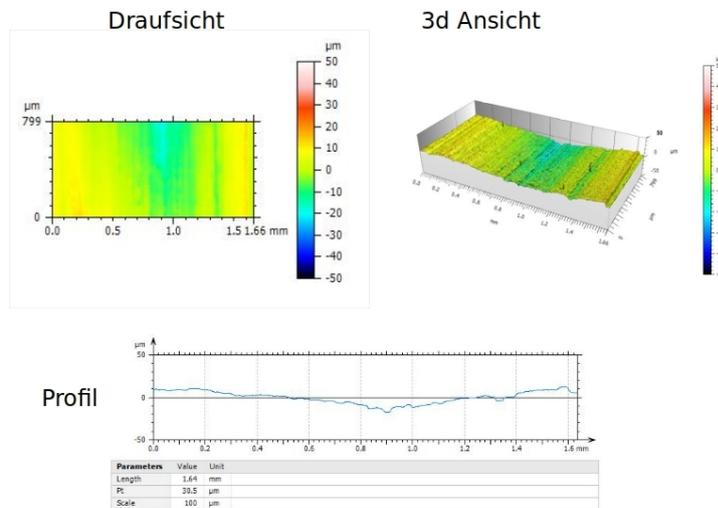


Abb. 3: Topographie des Skis mit mehrlagigem Schliff.

### 3.2 Analyse der Wasserabstoßung

Werden die Kontaktwinkel dem Schliff zugeordnet, ergibt sich Bild 4. Interessant ist, dass Wachs1 mit dem Schliff *MD fein* den größten Kontaktwinkel erzeugt, aber mit dem Schliff *MD kreuzversetzt* den kleinsten.

### 3.3 Analyse der Gleitgeschwindigkeiten

Je wärmer der Schnee ist, für den das Wachs ausgelegt wurde, desto größer ist sein Fluorgehalt. Somit hat Wachs1 den höchsten Fluoranteil, gefolgt von Wachs2 und Wachs3. Das wird auch in Bild 5 sichtbar. Da jeweils 5 Paar Ski mit unterschiedlichen Schliffen getestet wurden, enthält das Bild Wolken mit jeweils 5 Punkten. Der größte Unterschied in den Kontaktwinkeln ist zwischen dem ungewachsenen Ski und den Wachsvarianten zu sehen. Einen Kontaktwinkel zwischen  $92^\circ$  und  $97^\circ$  kann demnach bereits durch das Polyethylen allein erzielt werden. Bild 5 belegt außerdem, dass mit ein und demselben Kontaktwinkel, also mit dem selben Grad der Wasserabstoßung, unterschiedliche Gleitgeschwindigkeiten erreicht werden können. Bemerkenswert ist auch, dass nur die Ski mit Wachs1 zu höheren Gleitgeschwindigkeiten führen als mit Wachs3 gefolgt von Wachs2.

### 3.4 Analyse von Gleitgeschwindigkeit und Traganteil

In der Abbildung 6 wurde die relative Gleitgeschwindigkeit als Funktion der Schliffart aufgetragen. Zusätzlich sind die Traganteile in der Grafik vorhanden. In dieser Art der Auftragung zeigt sich wieder, dass Wachs1 (höchster Fluoranteil) zu den größten Gleitgeschwindigkeiten führt. Danach folgen aber bereits die ungewachsenen Ski und die Ski mit Wachs3 sind weit abgeschlagen. Beim kreuzversetzten Schliff bewirkt sogar die ungewachsene Variante die größte Gleitgeschwindigkeit.

Die Traganteile korrelieren bis auf den Schliff *MD grob* gut mit den Gleitgeschwindigkeiten. Bei diesem Schliff zeigt Wachs2 eine auffällige Übereinstimmung von Geschwindigkeits- und Traganteilskurve.

## 4 Diskussion

Wie Bild 5 belegt hat, besteht zwischen Wasserabstoßung und Gleitgeschwindigkeit nur ein geringer Zusammenhang. Zwar weisen die gewachsenen Ski einen deutlich größeren Kontaktwinkel als die ungewachsenen Beläge auf, aber eine Reihung, d.h. das Wachs mit dem größten Fluorgehalt bewirkt die größte

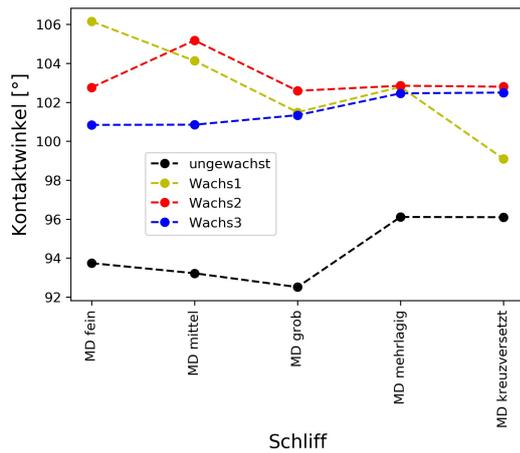


Abb. 4: Kontaktwinkel über Schliffart.

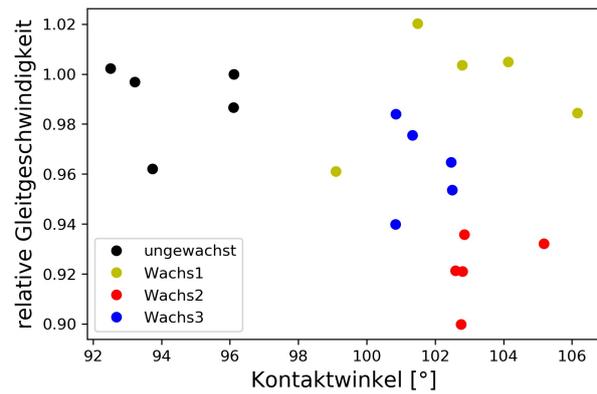


Abb. 5: Relative Gleitgeschwindigkeit der 3 Wachse und der ungewachsten Ski in Abhängigkeit des Kontaktwinkels.

Gleitgeschwindigkeit, ist nicht erkennbar. Weiterhin fällt auf, dass die Wasserabstoßung sehr stark von der Schliffart abhängt. Eine Systematik ist aber auch hier nicht zu finden.

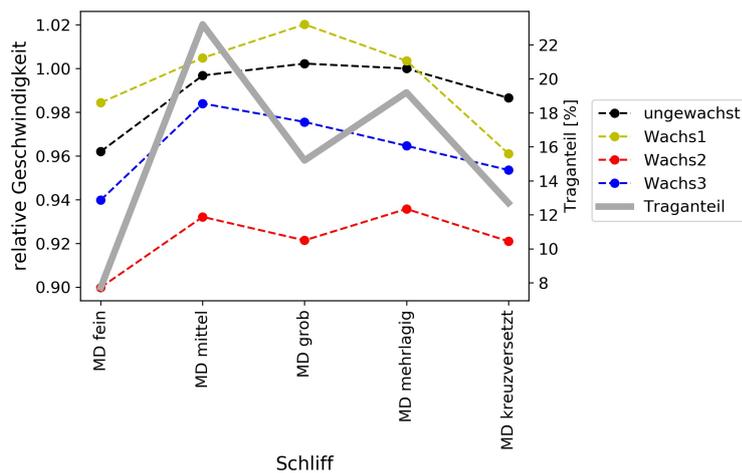


Abb. 6: Kontaktwinkel und Traganteil über Schliffart.

Anders verhält es sich, wenn der Traganteil ins Spiel kommt. Vereinfachend kann festgestellt werden, dass die Gleitgeschwindigkeit dem Traganteil folgt, was besonders für Wachs2 gilt. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da die Reibung entscheidend von der Kontaktfläche abhängt, also mit zunehmendem Traganteil steigen sollte. Der Widerspruch wird aufgelöst, sobald die mikroskopische Struktur des Schnees in die Betrachtung einbezogen wird. Bei einer mittleren Schneekorngröße um 0,25 mm und einer Schleifriefenbreite im selben Bereich bietet ein Schliff mit geringerem Traganteil mehr Platz für das Eindringen von Schneekörnern. Dieser Vorgang ist verstärkt, da bei den hier beschriebenen Versuchen die Schneekörner den Halt untereinander verloren hatten. Man spricht von fehlender Sinterung. Das Auffüllen der Schleifriefen führt nunmehr zur Vergrößerung der Kontaktfläche, was den Anstieg der Reibung erklärt. Dieser Effekt ist unter den beschriebenen Bedingungen stärker als der der Wasserabweisung. Damit wird klar, warum die Hydrophobie nur bei stärkster Fluorierung zu höherer Gleitgeschwindigkeit als bei ungewachstem Ski geführt hat.

Wenn sich die Schneebedingungen ändern, z.B. mehr Zusammenhalt zwischen den einzelnen Körnern besteht, muss sich auch die Betrachtungsweise anpassen. In diesem Fall dringt kaum Schnee in die Schliffstruktur ein und gutes Gleiten kann durch effektive Wasserabstoßung und minimale Kontaktfläche erreicht werden.

## 5 Schlussfolgerungen

Die Bedingungen in der Skihalle waren prädestiniert für den Einsatz hochfluorierter Wachse (alter feuchter und relativ warmer Schnee). Im Beitrag konnte deutlich gezeigt werden, dass die bisher dem Fluor zugeschriebenen Effekte zu einem großen Teil auf den richtigen Schliff zurückzuführen sind. Hierzu sollte in Zukunft weiter geforscht werden. Zur Verringerung des Effekts des Eindringens der Schneekörner in die Schliffstruktur empfiehlt sich vor dem Wachsen eine gründliche Schneeanalyse, um einerseits einen Eindruck von der Schneekorngröße zu erhalten und andererseits auch Informationen zur Konsistenz des Schnees zu erlangen. Ein Wermutstropfen ist aber wie immer dabei und der betrifft die topographische Information über den Skibelag. Wie beschrieben, ist der Traganteil die entscheidende Größe. Leider erhält man diesen Wert nicht beim Skiservice. Aber das wird sich vielleicht in der Zukunft ändern. Der Beitrag hat weiterhin gezeigt, dass im optimalen Zusammenwirken von wachseingebauter Wasserabstoßung und Schliffstruktur großes Potenzial zum Erreichen bestmöglicher Gleiteigenschaften schlummert. Hierzu benötigt man nicht unbedingt ein Fluorwachs. Auf Grund der sehr großen Wasserabstoßung des Fluors steht allerdings zu befürchten, dass zukünftige Rennen langsamer werden.

## Danksagung

Ein herzlicher Dank der Autoren geht an Thomas Burmann, Michael Hasler und Dr. Reinhard Groß für Begutachtung, fachliche Hilfe und konstruktive Kritik. Ein weiterer Dank gebührt Sigmar Holland-Moritz für seine Mitwirkung bei den Skitests.

## Über die Autoren



Thierry Langer ist ein Biathlet und Skilangläufer aus dem deutschsprachigen Teil Belgiens. Parallel zu seiner Biathlonlaufbahn nahm Thierry auch an Langlaufwettbewerben teil. In dieser Disziplin vertrat er Belgien zunächst bei der Nordischen Ski-WM 2017 als 82. im Sprint und qualifizierte sich 2018 für die Olympischen Winterspiele in Pyeongchang. Im Biathlon errang er mehrere TOP 30 Platzierungen im Weltcup unter anderem einen 21. Platz in Hochfilzen.



Matthias Scherge ist Professor für Tribologie. Das ist die Wissenschaft von Reibung, Verschleiß und Schmierung. Prof. Scherge leitet das Fraunhofer MikroTribologie Centrum, lehrt am Karlsruher Institut für Technologie und managed das Team Snowstorm. Darüber hinaus berät er das Nordic Paraski Team Deutschland sowie mehrere nationale und internationale Athleten in wissenschaftlich-technischen Fragen.

## References

- [1] Leonhard Mayrhofer, Gianpietro Moras, Narasimham Mulakaluri, Srinivasan Rajagopalan, Paul A. Stevens, and Michael Moseler. Fluorine-terminated diamond surfaces as dense dipole lattices: The electrostatic origin of polar hydrophobicity. *Journal of the American Chemical Society*, 138(12):4018–4028, 2016. PMID: 26931527.
- [2] Matthias Scherge and Stanislav Gorb. *Biological Micro- and Nanotribology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [3] Johannes Höfflin and Matthias Scherge. Wie entstehen moderne Skischliffe? *Gliding*, 1:1–6, 2018.
- [4] Matthias Scherge. Wachs oder kein Wachs – Das ist hier die Frage. *Gliding*, 1:1–3, 2016.
- [5] Matthias Scherge and Christian Winker. Zur Wirkung von Strukturgeräten. *Gliding*, 1:1–5, 2020.
- [6] Sebastian Rohm, Christoph Knoflach, Werner Nachbauer, Michael Hasler, Lukas Kaserer, Joost van Putten, Seraphin H. Unterberger, and Roman Lackner. Effect of different bearing ratios on the friction between ultrahigh molecular weight polyethylene ski bases and snow. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19):12552–12557, 2016. PMID: 27115349.