



Den tribologischen Vorteilen von Fluorwachsen auf der Spur, Teil 1

Marcel Münch, Rudolfstraße 12, 76131 Karlsruhe

Kurzfassung

Die tribologischen Vorteile von Fluorwachsen beruhen auf der Tatsache, dass es sich bei der Schnee- bzw. Eisreibung um ein geschmiertes Tribosystem handelt. Im für den Skisport relevanten Temperaturbereich liegt das Regime der Mischreibung vor. Hier existieren Bereiche, in denen die Reibpartner miteinander in Kontakt stehen und Bereiche, die von einem dünnen Wasserfilm getrennt sind. Fluorwaxse verringern sowohl die Festkörper- als auch die Flüssigkeitsreibung. Ersteres ist darauf zurückzuführen, dass zwischen den Molekülen des beigemischten Fluoradditivs nur sehr geringe sekundäre Bindungskräfte wirken. D.h. beim Kontakt der Wachsoberfläche mit dem Untergrund werden oberflächennahe Schichten unter geringem Widerstand abgeschert. Dieser Mechanismus hängt mit starkem Abrieb zusammen. Die weitere Verringerung der Reibung beruht auf dem hydrophoben Charakter der Fluorwaxse. Durch die große Hydrophobie wird (i) die Ausbildung von Kapillarbrücken verringert, die zu einer Erhöhung der resultierenden Normalkraft und somit zu einer Erhöhung des Reibwerts führen würden und (ii) die dynamische Viskosität des Wasserfilms zwischen den Reibpartnern verringert, was wiederum direkt die Flüssigkeitsreibung beeinflusst.

Einführung

Das erneute Verschieben des Fluorverbotes durch die FIS auf die Saison 2023/2024 lassen die Diskussionen um das sogenannte "Wunderwachs" nicht abreißen. Die Fluoradditive, die bei Hartwachsen dem paraffinbasierten Grundwachs beigemischt werden und bei Pulverwachsen mitunter 100% der chemischen Zusammensetzung ausmachen, sind den per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) zuzuordnen. Diese sind laut OECD wie folgt definiert [1]:

„PFAS sind definiert als fluorierte

Stoffe, die mindestens ein vollständig fluoriertes Methyl- oder Methylenkohlenstoffatom (ohne daran gebundene H/Cl/Br/I-Atome) enthalten, d.h. bis auf wenige Ausnahmen, ist jeder Stoff mit mindestens einer perfluorierten Methylgruppe oder einer perfluorierten Methylengruppe ein PFAS.“

Es wird vermutet, dass bereits über 4.730 solcher Verbindungen kommerziell vertrieben wurden [1]. Besonders hervorzuheben sind hier allerdings langkettige PFAS wie Perfluorooctansäure (PFOA) oder Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Diese konnten bereits weltweit in Organismen verschiedenster Spezies nachgewiesen werden [2]. Unter

Normalbedingungen können diese PFAS nicht abgebaut werden, d.h. sowohl im tierischen Organismus als auch in der Umwelt reichern sich diese Verbindungen an [2,3]. Ist der Mensch einer Kontamination durch PFOA oder PFOS ausgesetzt, kann das, je nach Schweregrad, zu erheblichen gesundheitlichen Schäden führen. Eine Zusammenfassung einiger möglicher gesundheitlicher Auswirkungen von PFOS und PFOA bieten unter anderem Olsen *et al.* [4]. Die genannten PFAS und einige weitere Vorläuferverbindungen wurden bereits vor Jahren mit dem Skisport in Verbindung gebracht [5,6]. Der Kontakt kann dabei über die Atemluft während der Fluorwachspräparation sowie über Umwelteinflüsse innerhalb eines Skigebiets erfolgen [5,6].

Allein die Tatsache, dass Fluorwaxse potentiell umwelt- und gesundheitsschädlich sind, reicht bis heute jedoch nicht aus, um Sportler von deren Nutzung abzubringen. Das ist darauf zurückzuführen, dass Fluorwaxse zu einem erheblich besseren Gleitverhalten und somit Wettkampfsergebnissen führen, als es mit fluorfreien Wachsen möglich wäre. Das ist die weitläufig akzeptierte Meinung im Skisport. Soll also die weitere Kontamination durch PFAS im Umfeld von Skigebieten eingedämmt und der direkte Kontakt während der Fluorwachspräparation vermieden werden, ist ein Verbot seitens der FIS unerlässlich. Eine essentielle Frage, die bisher noch nicht vollständig adressiert wurde, ist die nach den tatsächlichen Vorteilen durch die Nutzung von Fluorwachsen. Welche Mechanismen wirken aus Sicht der Tribologie, die die Gleiteigenschaften so erheblich verbessern?

Grundlagen

Tribologie auf Eis und Schnee

Die Frage, warum Eis und Schnee rutschig sind, ist recht einfach zu beantworten [7]. Es handelt sich um ein geschmiertes System, wie es genügend aus dem Alltag bekannt ist. Hier ist das Schmiermittel jedoch nicht etwa öl- oder fettbasiert,

sondern flüssiges Wasser. An dieser Stelle könnte man sich natürlich die Frage stellen, wo denn das Wasser bei Temperaturen von bspw. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ herkommen soll. Wer schon mal die Handflächen sehr schnell aneinander gerieben hat, kennt die relevanteste Antwort auf die Frage bereits. Bewegen sich zwei, miteinander in Kontakt stehende Körper relativ zueinander, kommt es immer zu Reibung. Die daraus resultierende Reibungswärme erhitzt die Reibpartner. Im Falle einer Eis- oder Schneefläche werden hierdurch oberflächennahe Schichten aufgeschmolzen. Die Reibleistung, also die pro Zeiteinheit eingeführte Energie, hängt wiederum von der Gleitgeschwindigkeit, der Normalkraft und der Kontaktfläche zwischen den Gleitkörpern ab. Neben der Reibleistung ist natürlich die Umgebungstemperatur eine weitere essentielle Einflussgröße für die Ausprägung des Wasserfilms.

Reibungsregime

Der Wasserfilm, welcher sich zwischen Ski- und Eis- bzw. Schneefläche befindet, beeinflusst das Reibungsverhalten maßgeblich.

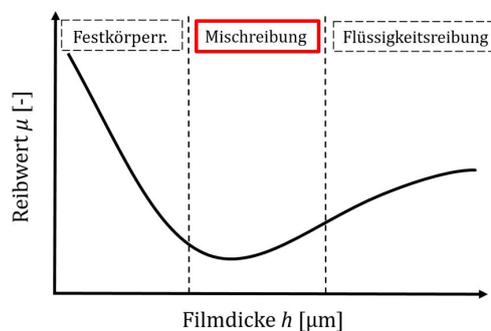


Abb. 1: Beispielhafte Darstellung der Reibungsregime im Skisport.

Je nach Filmdicke und Rauheit beider Oberflächen, lässt sich die Reibung einer der folgenden Regime zuordnen:

- Festkörperreibung
- Mischreibung
- Flüssigkeitsreibung

Es ist davon auszugehen, dass bei typischen Wettkampfbedingungen im Skisport das Regime der Mischreibung vorliegt. Hier existieren Bereiche der Oberflächen, die durch den Wasserfilm getrennt sind und Bereiche, zwischen denen Festkörperkontakt besteht. Inwiefern

das herrschende Reibungsregime das Gleitverhalten qualitativ beeinflusst, kann Abb. 1 entnommen werden.

Hydrophobie von Fluorwachsen

Die große Hydrophobie von Fluorwachsen ist weitläufig bekannt. Einfache Benetzungsversuche mit einem Wassertropfen auf einem entsprechend präparierten Sportgerät führen zu Kontaktwinkeln von deutlich über 100° [8]. Wie es aber zu diesem Verhalten kommt, ist noch immer Gegenstand der Forschung und nicht vollständig geklärt. Hydrophobie wird in der Regel bei unpolaren Oberflächen beobachtet. Die C-F Verbindungen der entsprechenden Moleküle in Fluorwachsen sind allerdings polar. Es wäre also eher hydrophiles Verhalten zu erwarten. Die häufig genutzten Bezeichnungen „hydrophil“ oder „hydrophob“ sollten im Kontext von Fluorwachsen allerdings mit Vorsicht genutzt werden, da diese meist mit der Polarität des betrachteten Stoffes in Verbindung gebracht werden.

PFAS, wie sie in Fluorwachsen eingesetzt werden, sind allerdings trotz des polaren Charakters sowohl wasser- als auch fettabweisend. Diese sogenannte polare Hydrophobie kann mit Hilfe zweier Aspekte erklärt werden. Fluoratome haben einen großen Atomradius. Aufgrund dessen ist die Interaktionsdichte der anziehend wirkenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen gering [9]. Des Weiteren wurde mittels Simulationen ermittelt, dass Oberflächen mit vollständig fluorierten Alkanen ein elektrisches Feld mit sehr geringer Reichweite aufweisen [10]. Somit sind alle nennenswerten attraktiv wirkenden Mechanismen von sehr geringem Ausmaß. Große Kontaktwinkel entstehen letztendlich durch das Streben des Wassertropfens hin zum thermodynamisch günstigsten Zustand, dem einer Kugel. Wer bereits Videomaterial von trinkenden Astronauten auf einer Raumstation gesehen hat, konnte diesen Prozess möglicherweise schon beobachten. Schwebt ein Wassertropfen im Vakuum der Raumstation dahin, so strebt dieser die Form einer Kugel

an, da keine weiteren nennenswerten äußeren Kräfte auf die Wassermoleküle wirken.

Das Festkörper-Reibungsmodell von Bowden und Tabor

Werden bspw. zwei metallische Würfel gegeneinander gepresst, so berühren sich diese nicht auf der gesamten geometrischen Fläche, sondern nur in einigen Bereichen. In diesen Bereichen, der tatsächlichen Kontaktfläche, sind die Abstände zwischen den Körpern so gering, dass zwischen den oberflächennahen Atomen abstandsabhängige, anziehende Kräfte wirken. Es werden sogenannte Schweißbrücken ausgebildet [11]. Bei einer Relativbewegung müssen diese Bereiche unter Aufbringen einer gewissen Scherspannung wieder getrennt werden. D.h. simpel betrachtet ist die Festkörperreibung hier abhängig von der kritischen Scherspannung einer solchen Schweißbrücke und der tatsächlichen Kontaktfläche, also der Gesamtfläche aller Brücken.

Tribologische Vorteile von Fluorwachsen

Ein Blick auf Abb. 1 verdeutlicht, dass im tribologischen System des Skisports häufig bereits ein gewisses Optimum vorliegt. Um im optimalen Regime der Mischreibung nochmals eine Verbesserung des Gleitverhaltens zu erzielen, sollte idealerweise die Festkörperreibung (in Kontakt stehende Bereiche) und die Flüssigkeitsreibung (vom Wasserfilm getrennte Bereiche) gleichermaßen verringert werden. Es ist davon auszugehen, dass durch den Einsatz von Fluorwachsen genau das erzielt wird. Es werden nun drei Mechanismen vorgestellt, deren positive Überlagerung während des Gleitvorgangs höchstwahrscheinlich für die außerordentlich guten Gleiteigenschaften von Fluorwachsen verantwortlich sind.

Hoher Abrieb (Festkörperreibung)

Dieser Mechanismus wirkt im Bereich der Festkörperreibung und basiert auf dem oben eingeführten Reibungsmodell. In Untersuchungen zur

Kontamination von Skigebieten durch PFAS wurden Strecken direkt nach einem Wettkampf betrachtet [5]. Die untersuchten PFAS zeigten am Start sehr hohe Konzentrationen, die zum Ziel hin abfielen [5].

Die Fluorwaxe unterliegen somit einem starken Abrieb. Des Weiteren ist bekannt, dass PFAS, wie sie in Skiwachsen eingesetzt werden, sehr niedrige sekundäre Bindungskräfte zwischen den Molekülen aufweisen [12]. Aus diesem Sachverhalt resultiert, dass sich Fluorwaxe leicht von der Belagsoberfläche des Skis abscheren lassen und somit die Reibung, besonders zu Beginn eines Rennens, reduzieren. Die Trennung einer Schweißbrücke würde also nicht an der Grenzfläche zwischen Ski und Untergrund ablaufen, sondern vielmehr innerhalb der Schicht des Fluorwachses. Hierfür muss die Bindungsenergie zwischen den Molekülen der eingesetzten PFAS geringer sein, als zwischen einem poly- bzw. perfluorierten Molekül und dem Untergrund.

Die positive Beeinflussung der Festkörperreibung korreliert vermutlich direkt mit der starken Verschleißrate. Aufgrund des starken Abriebs ist anzumerken, dass die Vorteile der Fluorwaxe abhängig von der Disziplin zu gewichten sind.

Vermeidung von Kapillarbrücken (Flüssigkeitsreibung)

Die Ausbildung von Kapillarbrücken kann den Reibwert beim Skifahren vor allem nahe dem Schmelzpunkt spürbar erhöhen [13]. Wie so etwas aussehen kann, ist in Abb. 2 dargestellt. Im schlechtesten Fall weisen die aus den Brücken resultierenden Kapillarkräfte einen hohen Anteil in der gleichen Wirkungsrichtung auf, wie die Normalkraft des Athleten und saugen diesen somit regelrecht an den Untergrund an. Die Kapillarkräfte wirken an den Ski und erhöhen die effektive Normalkraft. Eine höhere Normalkraft führt wiederum zu einem höheren Reibwert, siehe Abb. 3. Durch die hohe Hydrophobie der Fluorwaxe wird die Ausbildung der Kapillarbrücken verringert und damit eine signifikante Erhöhung des Reibwerts

vermieden [13].

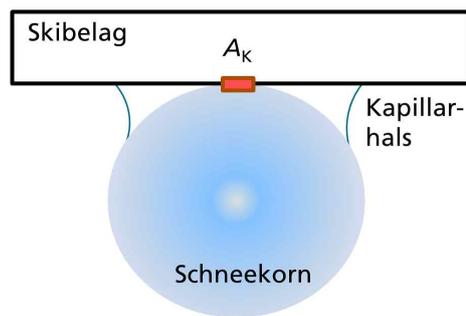


Abb. 2: Beispielhafte Ausbildung einer Kapillarbrücke.

Neben der höheren resultierenden Normalkraft spielt ebenfalls noch die Dynamik an den Ski eine wichtige Rolle. Durch die am Sportgerät angreifenden Kapillarkräfte liegt ein stark verändertes Fahrgefühl vor. Dieses beeinflusst Athleten besonders bei Techniken, die ein Abheben der Ski vom Untergrund erfordern.



Abb. 3: Anteilige Wirkrichtung der Kapillarkräfte. Aus [14].

Geringe dynamische Viskosität (Flüssigkeitsreibung)

In Bereichen der Flüssigkeitsreibung muss bei einer lateralen Relativbewegung das Fluid zwischen den Reibpartnern geschert werden. Die Kraft, die hierfür nötig ist, hängt von der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit ab. Eine niedrigviskose Flüssigkeit ist bspw. Wasser, wohingegen Honig im Vergleich als hochviskos bezeichnet werden kann. Für einen niedrigen Reibwert wäre vereinfacht betrachtet also eher ein niedrigviskoses Fluid als Schmiermittel zu wählen, das sich leicht scheren lässt. In Reibungsversuchen zwischen beschichteten Glaskörnern und

einer Eisoberfläche bei verschiedenen Temperaturen wurde unter anderem die dynamische Viskosität des Wasserfilms aufgezeichnet [15]. In Abb. 4 sind die Ergebnisse qualitativ dargestellt. Zunächst erkennt man eine allgemeine Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur.

Der interessante Punkt ist aber, dass sich das gemessene Verhalten bei einem hydrophilen und einem hydrophoben Glaskorn unterscheidet. Die hydrophobe Beschichtung führt zu einer signifikant geringeren dynamischen Viskosität nahe dem Schmelzpunkt [15]. D.h. der Wasserfilm zwischen den Reibpartnern ist im für den Skisport relevanten Temperaturbereich bei einer hydrophoben Oberfläche leichter zu scheren. Dies verbessert wiederum direkt die Flüssigkeitsreibung.

Fazit

Auf Basis der verfügbaren Literatur wurde ein wahrscheinlicher Ansatz zu den tribologischen Vorteilen von Fluorwachsen vorgestellt. Die Mechanismen wirken sowohl bei Festkörperreibung als auch bei Flüssigkeitsreibung. Das Optimum wird vermutlich im Regime der Mischreibung bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes erreicht. Der Aspekt des hohen Abriebs ist besonders hervorzuheben. Das po-

tentielle Ausmaß der tribologischen Vorteile im optimalen Szenario ist groß. Allerdings wird das Ganze durch den hohen Abrieb stark begrenzt. Es ist unwahrscheinlich, dass nach zurückgelegten Strecken von über 1.000 m noch Vorteile genutzt werden können. Demnach ist die Nutzung von Fluorwachsen bei Disziplinen wie bspw. Skilanglauf bei größeren Distanzen nun auch aus tribologischer Sicht, nach dem aktuellen Forschungsstand, als kritisch zu betrachten.

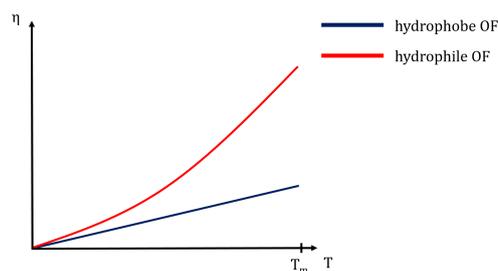


Abb. 4: Beispielhafte Darstellung der dynamischen Viskosität einer hydrophoben und einer hydrophilen Oberfläche beim Gleiten auf Eis nach Ergebnissen aus [15].

Ausblick

Dieser Artikel ist der Erste einer zweiseitigen Serie. Im zweiten Teil liegt der Fokus auf der Praxis. Es soll um die allgemeine Anwendung von Fluorwachsen gehen. Es wird diskutiert, was es beim Präparieren zu beachten gilt, wenn die hier vorgestellten tribologischen Vorteile genutzt werden sollen. Weiterhin wird unter anderem ein Mechanismus vorgestellt, der unterstützend zur Theorie des hohen Abriebs einzuordnen ist.

Danksagung

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Thomas Muesmann für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die sehr hilfreichen Hinweise. Weiterhin danke ich Prof. Matthias Scherge, der mir mit Hilfe seiner Expertise sowohl in der Tribologie als auch im Wintersport stets äußerst hilfreiche Denkanstöße liefern konnte. Vielen Dank an das Team des MikroTribologie Centrums (μ TC), welches mich im Laufe der Anfertigung meiner Masterarbeit und bei der Durchführung der hier vorgestellten Versuche unterstützt hat.

Über den Autor



Marcel Münch ist Doktorand am Institut für Angewandte Materialien-Werkstoffkunde (IAM-WK) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Er ist seit seiner frühen Jugend leidenschaftlicher Ski- und Snowboardfahrer. Im Rahmen seiner Masterarbeit am MikroTribologie Centrum (μ TC) beschäftigte sich Marcel intensiv mit den tribologischen und optischen Eigenschaften von Fluorwachsen.

Quellen

- [1] Zhanyun Wang. Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. Technical Report 61, OECD Publishing, Paris, 2021.
- [2] John P. Giesy and Kurunthachalam Kannan. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35(7):1339–1342, 2001.
- [3] Heribert Wefers and Patricia Cameron. Praktisch, langlebig und giftig- Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in der Umwelt und im menschlichen Körper: Bewertung und Konsequenzen für Politik und VerbraucherInnen, 2015.
- [4] Geary W. Olsen, John L. Butenhoff, and Larry R. Zobel. Perfluoroalkyl chemicals and human fetal development: An epidemiologic review with clinical and toxicological perspectives. *Reproductive Toxicology*, 27(3-4):212–230, 2009.
- [5] Merle M. Plassmann and Urs Berger. Trace Analytical Methods for Semifluorinated n-Alkanes in Snow, Soil, and Air. *Analytical Chemistry*, 82(11):4551–4557, 2010.
- [6] J. Liesivuori, H. Kiviranta, J. Laitinen, A. Hesso, M. Hämeilä, J. Tornaues, P. Pfäffli, and H. Savolainen. Airborne aerosols in application of polyfluoro polymer-based ski waxes. *The Annals of Occupational Hygiene*, 38(6):931–937, 1994.
- [7] Peter Bützer and Roland Marcel Bützer. Is a sliding layer formed when gliding on ice or snow? a chronological overview - as time-specific knowledge. part i. *Gliding*, 1(4):22–36, 2022.
- [8] Isabelle Rogowski, Didier Leonard, Jean-Yves Gauthier, and Pierre Lanteri. Influence of fluorine-based additive content on the physical and physicochemical properties of ski gliding wax. *Cold Regions Science and Technology*, 49(2):145–150, 2007.
- [9] V. H. Dalvi and P. J. Rossky. Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(31):13603–13607, 2010.
- [10] 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.
- [11] Valentin L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015.

- [12] David M. Lemal. Perspective on Fluorocarbon Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 69(1):1–11, 2004.
- [13] Jan L. Giesbrecht, Paul Smith, and Theo A. Tervoort. Polymers on snow: Toward skiing faster: Polymers on Snow: Towards Skiing Faster. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(13):1543–1551, 2010.
- [14] Matthias Scherge. Schnee – Das Gleitmittel für den Wettkampf. *Gliding*, 1(4):12–17, 2016.
- [15] L. Canale, J. Comtet, A. Niguès, C. Cohen, C. Clanet, A. Siria, and L. Bocquet. Nanorheology of Interfacial Water during Ice Gliding. *Physical Review X*, 9(4):1–9, 2019.