

FACHWISSEN PRÜFVERFAHREN **FÜR ELASTOMERE**

Ein Angebot des

O RING
PRÜFLABOR
RICHTER

PRÜFEN BERATEN ENTWICKELN

Quelle: www.o-ring-prueflabor.de
Stand der Information: 10/2016

Unverzichtbare Gummiprüfungen gestern und heute

Ein Rückblick auf über 100 Jahre Prüfgeschichte aus Sicht der
neuen O-Ring Norm ISO 3601-5

*Vortrag auf der 19. Internationalen Dichtungstagung (19th ISC)
am 12. Oktober 2016 in Stuttgart*

Autoren und Referenten:
Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner
Dipl.-Ing. Bernhard Richter

Zusammenfassung:

Im Jahre 2015 hat sich die Einführung der Shore A-Härte zum 100. Mal gejhrt, 1916 stellte W.C. Geer die HeiBluftalterung von Gummi zum ersten Mal öffentlich vor. Die Anfänge des Zugversuches gehen noch weiter zuruck, während hingegen die Druckverformungsrestprüfung eine jingere Prüfmethode ist.

Anhand der neuen O-Ring Norm ISO 3601-5 (04-2015) wird aufgezeigt, dass diese Prüfverfahren - wenn auch teilweise in abgewandelter Form - immer noch unverzichtbar sind. Der erste Teil des Vortrages beleuchtet die Geschichte und Entstehung dieser oben genannten Prüfverfahren (Referent Ulrich Blobner), während der zweite Teil (Referent Bernhard Richter) erläutert, warum diese Prüfungen in der neuen O-Ring Norm für die Praxis bis heute so wichtig sind.

1. Rückblick auf über 100 Jahre Prüfgeschichte von Elastomeren (U.Blobner)

In der aktuellen Fachliteratur zur Prüfung findet sich relativ wenig zur Entwicklung und den Hintergründen der wichtigsten Grundprüfarten (z.B. Zugversuch, Härteprüfung, Heißluftalterung, Druckverformungsrest o.ä.). Welche wichtigen Schritte durchliefen diese Prüfungen in ihrer Entstehung? Warum arbeiten manche Verfahren mit – auf den ersten Blick – sonderbaren Vorgaben oder Abmessungen der Prüfgeräte?

Wenn man sich tiefer mit der Geschichte dieser Verfahren befasst, kommt nicht nur Kurioses zum Vorschein, sondern man wird die heutigen Prüfmethode teilweise besser verstehen oder an bestimmten Punkten treffender kritisch hinterfragen können.

1.1 Zugversuch

Bis es zu systematischen und reproduzierbaren Zugversuchen kam, näherten sich viele bedeutende Wissenschaftler theoretisch diesem Gebiet an, u.a. Galileo Galilei und Thomas Hooke im 17. Jhd. Eines der frühesten Instrumente zum Prüfen bzw. Messen der Zugfestigkeit wurde von dem niederländischen Naturwissenschaftler Peter van Musschenbroek (1692-1761) entwickelt.

Im Jahr 1839 wurde von Charles Goodyear die Vulkanisation entdeckt. In der Anfangszeit der Nutzung von Kautschuk faszinierten den Menschen besonders zwei seiner Eigenschaften, seine Wasserdichtheit und seine hohe Elastizität. Um letztere besser eingrenzen und definiert bestimmen zu können, waren Zugversuche notwendig. Dennoch dauerte es ganze 30 Jahre, ab Entdeckung der Vulkanisation, bis zur ersten wissenschaftlichen Beschreibung eines Zugdehnungsversuches an Gummi. Im Jahr 1869 veröffentlichte Emilio Villari, Universitätsprofessor in Florenz, in der italienischen Zeitschrift „Il nuovo cimento“ [1] einen Bericht darüber. Villari weilte am Ende seines Studiums 1864 an der Uni Berlin, u.a. bei Heinrich Gustav Magnus. Dadurch ist verständlich, dass sein Beitrag über die Elastizität des Kautschuk zwei Jahre später auch auf Deutsch in den „Annalen der Physik“ [2] erschien und so einem größeren Publikum zur Verfügung stand.

Er stellte fest, dass Gummi drei verschiedene elastische Koeffizienten [3] hat: Der kleinste und erste „Elastizitätskoeffizient“ ist annähernd konstant, der zweite und mittlere Koeffizient ist ein variabler schnell ansteigender, während der dritte und größte Koeffizient wieder annähernd konstant ist.

Fast zeitgleich veröffentlichte Stevart seine Untersuchungen zum Zug-Dehnungsverhalten des Kautschuks. [4]

Ein Hauptproblem der frühen Zugversuche war das Fixieren und Markieren des Probekörpers in der Prüfmaschine. Villari verwendete Kautschukschnüre. „Der zu untersuchende Faden wurde an beiden Enden umgelegt, um so zwei kleine Oesen zu bilden; das Schnüren geschah, während der Faden stark gespannt war. (...) Die Messung der Längen geschah an zwei Zeichen, die mit Dinte [sic!] auf dem Kautschuk gemacht waren; um die Zeichen scharf und fein zu erhalten, spannte man den Faden stark, und trug sie darauf mit einer in Dinte getauchten Feder sauber auf. Nachdem die Dinte getrocknet und das Kautschuk abgespannt war, erschienen die Zeichen schwarz, gleichmäßig und sehr zart, wie man sie anders nicht erhalten haben würde.“ [5]

In den folgenden Jahren wurden immer öfter einfache Streifenproben verwendet, die aber meist an den Einspannstellen rissen. Außerdem mussten viele grundlegende Fragen geklärt werden, wie z.B. ob die Kraft im Moment des Reißens auf den Anfangsquerschnitt oder den durch die Dehnung verjüngten bezogen werden soll. Aber schon um die vorletzte Jahrhundertwende war dies eindeutig zu Gunsten der ersten Variante entschieden worden, wie auch bei anderen Werkstoffen (z.B. Eisen) damals üblich. [6]

In einer detaillierten und wissenschaftlich vorbildlichen Untersuchung des Kgl. Materialprüfungsamtes (Vorläufer der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung)) in Berlin aus dem Jahre 1909 untersuchten MEMMLER und SCHOB verschiedene Stabformen (auch Hantelformen) und stellten die Ergebnisse denen von Normringen gegenüber. Dieser Bericht kann bis heute in seiner Gründlichkeit Maßstäbe setzen, u.a. wurde bereits die unterschiedliche Walzrichtung der Prüfplatten berücksichtigt und ein sehr raffiniertes System von konischen Zentrierringen verwendet, das beim Ausstanzen der Normringe rechtwinkelige Schnittkanten ermöglichte. Diese Abhandlung wäre sicher nicht in dieser Präzision möglich gewesen, wenn es nicht die kongeniale Zusammenarbeit mit dem Prüfgerätehersteller Louis Schopper in Leipzig gegeben hätte.

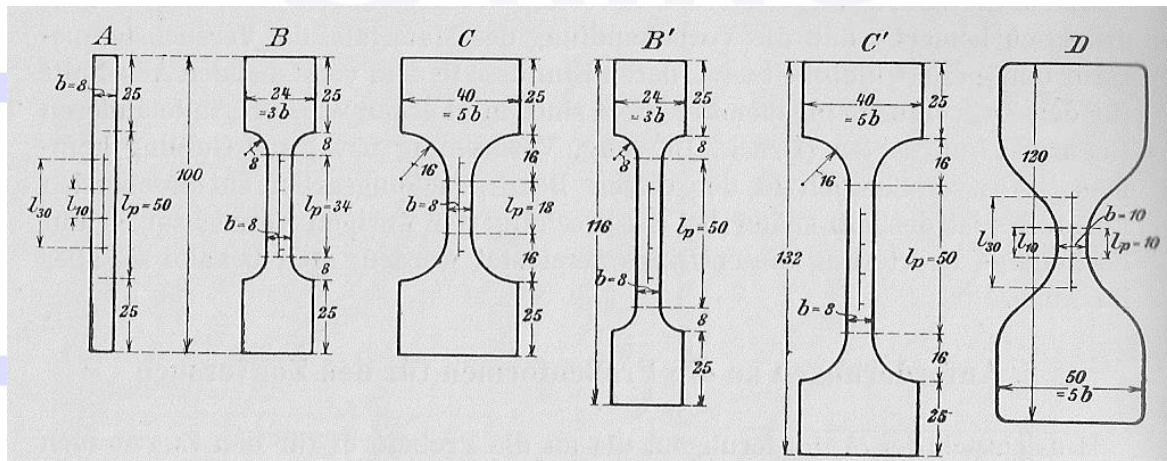


Abb. 1: Von MEMMLER und SCHOB 1909 untersuchte Stabformen [7]
(Abdruck mit freundlicher Genehmigung des S. Hirzel Verlages, Stuttgart)

Die Schoppersche Zugprüfmaschine, die ursprünglich für Papier und Gewebe konstruiert war, wurde auf Anregung von Prof. Gustaf Dalén (1860-1936) „durch Anbringung drehbarer Rollen an Stelle von Einspannbacken für die Zwecke der Zerreißprobe mit Gummiringen eingerichtet (...). Der Krafterzeuger hat hydraulischen Antrieb und besteht aus dem in einem Zylinder geführten Kolben, der mittels Wasserleitungsdruckes (3 Atm.) auf und ab bewegt werden kann“ [8] Durch die Steuerung des Wasserflusses konnte die Kolbengeschwindigkeit reguliert werden. Die Kraft wurde mit einer Neigungswaage gemessen. Später wurde noch ein Schaulinienzeichner entwickelt.

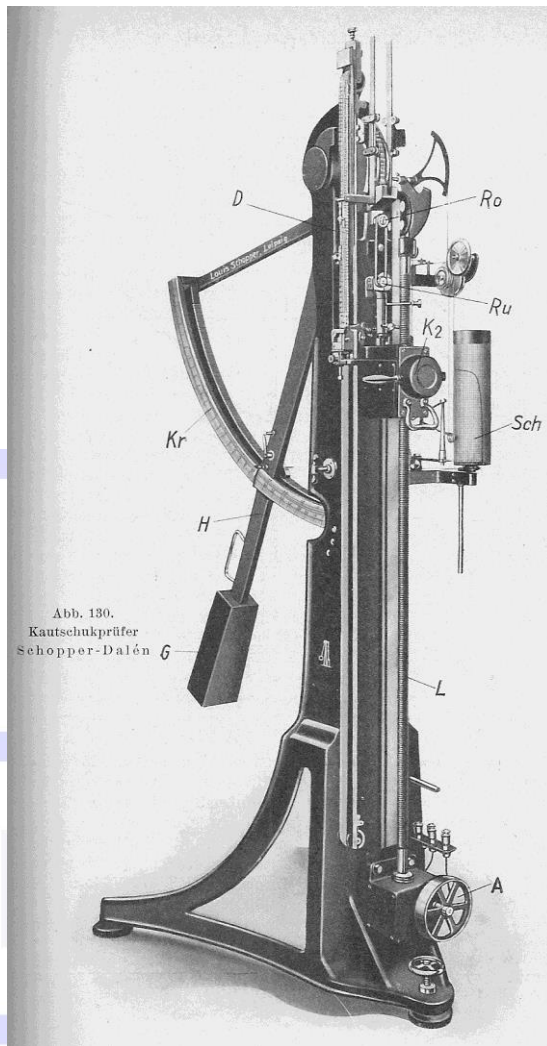


Abb. 2: Zugprüfmaschine nach Schopper-Dalén [9] (Abdruck mit freundlicher Genehmigung des S. Hirzel Verlages, Stuttgart)

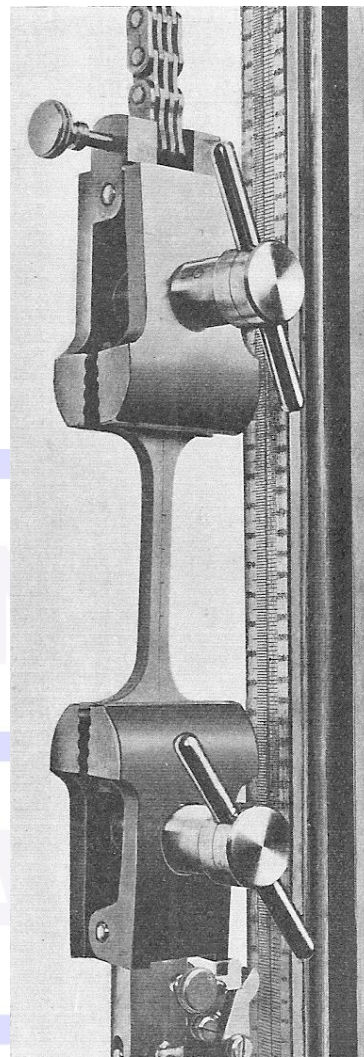


Abb. 3: Spannbacken für dicke Schulterstäbe [10] (Abdruck mit freundlicher Genehmigung des S. Hirzel Verlages, Stuttgart)

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde besonders in der deutschen Literatur die Verwendung von Ringen propagiert. Bevor exakt arbeitende Längenänderungsaufnehmer entwickelt wurden, kam es bei der Prüfung von Schulterstäben zu folgenden Problemen [11]:

- Leichtes Herausgleiten der Probekörper aus den Spannbacken, Nach-spannen während des Zugversuches notwendig
- Gleichzeitige Beobachtung der zwei Messpunkte an den jeweiligen Enden der Messlänge war für einen Beobachter sehr schwierig
- Ungenauigkeit durch Verbreiterung der Messpunkte während des Zugversuches
- Genaue Ablesung der Dehnung im Augenblick des Reißens schwierig, da Brüche oft unerwartet auftreten

Diese oben beschriebenen Probleme kamen bei Ringen nicht vor, da der Innendurchmesser der Ringe und damit die Dehnung direkt über den Traversenweg gemessen werden können. Es gibt aber auch Kritikpunkte an der Ringprüfung: Der Innendurchmesser wird mehr gedehnt als der Außendurchmesser des Ringes.

MEMMLER und SCHOB zeigen in Ihrer Untersuchung aus dem Jahr 1909, dass Ringproben höhere Festigkeitswerte ergeben als Stabproben. Heute gilt dieser Grundsatz nicht mehr. Ein Blick in die Versuchsbedingungen machen diese Umkehr verständlich: MEMMLER und SCHOB verwendeten 6mm dicke Prüfstäbe und nur 4mm breite Ringe. Die Ringbreite ist bis heute in den Normen gleich geblieben, während inzwischen fast nur noch 2mm starke Prüfstäbe zur Anwendung kommen. Auf Grund des geringeren Probenquerschnittes und – volumens der heutigen Prüfstäbe – im Vergleich zu den Normringen – kommt es daher zu besseren Ergebnissen. [12]

In den folgenden Jahren wurde das Zugprüfverfahren immer weiter verfeinert. Bereits 1927 werden in der Literatur [13] folgende vier Felder beschrieben, für welche der Zugversuch eine Aussage geben kann:

- Beurteilung von Rohgummi
- Vergleich von technischen Mischungen
- Untersuchung von Alterungseffekten
- Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität in der Produktion

Schon im Jahr 1928 werden Zugversuche mit einer Temperierkammer von SOMERVILLE und COPE durchgeführt. [14]

Die Schulterstäbe haben - wohl durch Einführung von 2mm starken Prüfplatten, Stanzmessern mit auswechselbaren biegbaren Klingen und funktionierenden Spannbacken - in der heutigen Prüfpraxis den Normring fast vollständig verdrängt.

Dies zeigt sich auch in der aktuellen ISO 37 [15], der internationalen Norm zur Zugprüfung von Elastomeren:

- Schulterstäbe sollten bevorzugt werden, wenn die *Zugfestigkeit* eines Werkstoffes ermittelt werden soll. Normringe ergeben hier niedrigere, manchmal viel niedrigere Ergebnisse als Schulterstäbe.
- Bei der *Reißdehnung* erhält man ungefähr die gleichen Werte zwischen Zugprüfstäben und Ringen, wenn die Dehnung der Ringe prozentual mit dem anfänglichen Innendurchmesser der Ringe berechnet wird und wenn die Schulterstäbe rechtwinklig zu den Orientierungen der Prüfplatten (sofern vorhanden) ausgeschnitten werden.
- Bei der Dehnung unter einer vorgegebenen Spannung oder bei der Spannung unter einer vorgegebenen Dehnung (=Spannungswert) erhält man ungefähr die gleichen Werte zwischen Zugprüfstäben und Ringen, wenn die Dehnung der Ringe prozentual mit dem anfänglichen mittleren Durchmesser berechnet wird und wenn der Mittelwert von parallel und rechtwinklig zu den Orientierungen ausgeschnittenen Schulterstäben bestimmt wird.

1.2 Shore A - Härte [16]

Schon seit alters her ist die Härteprüfung von Eisenerzeugnissen für den Menschen von Interesse gewesen. Mit der Industrialisierung im 19. Jahrhundert wurde der Ruf nach reproduzierbaren Härteprüfverfahren für Metalle immer lauter. Um ca. 1905 [17] entwickelt Adolf Martens (1850-1914) das sogenannte Indentationsprinzip. Es wurde also nicht nur der Abdruck bspw. einer Prüfkugel gemessen, sondern Eindringtiefe und Prüfkraft wurden gleichzeitig erfasst. Dieses Verfahren ermöglichte mehr Aussagen über den Werkstoff als nur über dessen plastisches Verhalten.

Bei Elastomeren kann nicht wie bei Metallen eine bleibende Verformung nach dem Entfernen eines Eindringkörpers gemessen werden. Die extrem hohe Elastizität von Gummi, d.h. seine spontane Rückverformung nach Belastung ist wohl eine der wichtigsten Eigenschaften dieses Werkstoffes.

Bereits um die vorletzte Jahrhundertwende entwickelten sich zwei wichtige verschiedene Prinzipien zur Härtemessung von Elastomeren, die im Laufe der Jahrzehnte präzisiert und verfeinert wurden und bis heute noch angewendet werden:

1.2.1 Härteprüfgeräte mit einem Belastungsgewicht

Der Eindringkörper wird meist mit einem kleinen Vorgewicht belastet, um den Kontakt mit dem Probekörper sicherzustellen. Dann erfolgt die Zugabe des eigentlichen Belastungsgewichtes. Nach einer vorgegebenen Prüfzeit (heute meist länger als bei Feder belasteten Geräten) wird der Härtewert abgelesen. Bei diesem Prinzip besteht der Härtewert aus dem Eindringen des Indentors auf Grund von plastischem Fließen und einem zweiten Anteil, der durch die elastische Deformation hervorgerufen wird. Während die im Folgenden vorgestellten, mit Federkraft aktivierten, Prüfgeräte mehr oder weniger nur die elastische Indentation wiedergeben. [18]

Um die Mitte des 20. Jahrhunderts gab es eine Vielzahl von Prüfgeräten, die nach diesem Prinzip arbeiteten. Im heutigen Prüfalltag hat sich das IRHD-Verfahren mit seinen ganzen Untervarianten (z.B. Mikrohärte) durchgesetzt. Nur noch spezielle Branchen verwenden Sonderprüfverfahren.

1.2.2 Härteprüfgeräte mit Federkraft (kurz: Federdruckgeräte)

Hierbei wird mittels einer Feder die Prüfkraft auf den Indentor übertragen. Das Durometer von Albert Shore ist zweifelsohne der prominenteste Vertreter dieses Typs. Allerdings gab es auch Varianten anderer Hersteller, teilweise mit anderen Eindringkörpern, wie sie Shore verwendete.

1.2.3 Albert Shore's Durometer Type A

1915 [19] gilt als das offizielle Jahr der Einführung des Durometers Typ A durch Albert Ferdinand Shore (1876-1936). Er war der Gründer der auf seinen Nachnamen lautenden Firma „The Shore Instrument & Mfg. Co. Inc.“, die ihren Sitz in Jamaica, New York hatte. Shores Sohn Fred führte die Geschäfte nach dem Tod seines Vaters weiter. [20] Albert Shore war ein reger Erfinder, von welchem über 30 Patente für unterschiedlichste Bereiche der Technik erhalten sind.

Durch Patentrecherchen konnte jedoch eine frühere sehr ähnliche Erfindung zur Härteprüfung nachgewiesen werden, die von William F. Shore bereits 1911 zum Patent angemeldet und am 29. Oktober 1912 unter der Nummer 1,042,721 patentiert wurde. Bei William handelte es sich vermutlich um Alberts Bruder. [21] In diesem Dokument wird ein rundes Härtemessgerät im Taschenformat vorgestellt, das viele Eigenschaften des späteren runden Durometers („round style“) vorwegnimmt. Auf der Patentzeichnung ist sogar der

kegelstumpfförmige Eindringkörper (Indentor) zu erkennen, es wird auch die Verwendung eines spitzeren Indentors für härtere Materialien vorgeschlagen. Die Härteskala geht bereits von 0 bis 100, allerdings ist die Bewegung des Zeigers von 100 in Richtung 0. Der gravierendste Unterschied zu dem 1915 eingeführten Durometer ist jedoch die Verwendung einer Schraubendruckfeder statt der später üblichen Blattfedern. Diese Erfindung wurde besonders auf das Prüfen von Gummi ausgerichtet, wie gleich zu Beginn des Patents beschrieben wird. Außerdem wurde schon erkannt, dass nicht nur die Härte sondern v.a. auch andere Eigenschaften des Materials damit gemessen werden können, wie z.B. Nachgiebigkeit und Elastizität.

Warum es 1915 zur Einführung des „quadrant type“ [22] Durometers mit einer viel ungenaueren Ablese skala kam, ist heute nicht mehr zu klären. Vielleicht wollte Albert das Patent seines Bruders umgehen. Bei Einführung des runden Durometers 1944 mit einer genaueren Ablese skala war dieses ja bereits abgelaufen.

Allerdings wird es nach Durchsicht dieses Patentes schwierig Albert F. Shore als den alleinigen Erfinder des Shore Durometers zu bezeichnen.

Das „quadrant type“ Durometer erfreute sich großer Beliebtheit. In der Folgezeit wurden Geräte für weichere und härtere Materialien entwickelt, wobei die Härte und teilweise die Anpresskraft mit dem im Alphabet aufsteigenden Buchstaben zunimmt (z.B. Shore D für Kunststoffe).

Schließlich wechselte die Firma mehrmals den Besitzer und „The Shore Instrument & Mfg. Co. Inc.“ scheint inzwischen erloschen zu sein.

1.2.4 Durometer in Deutschland

Schon bald werden auch in Deutschland Shore Härteprüfgeräte in großer Vielfalt hergestellt. So beschreibt KLUCKOW [23] 1942 bereits drei Shore-Härteprüfer aus deutscher Produktion. Alle Geräte sind noch Variationen des ursprünglichen „quadrant type“ Stils der US-amerikanischen Firma Shore. Die Außenabmessungen entsprechen in etwa einer Viertelkreisfläche. Es kann angenommen werden, dass die bis heute übliche ± 5 ShA-Toleranz bei der Angabe von Härtewerten noch auf diese grobe Einteilung der Anfangszeit zurückgeht. Obwohl inzwischen viele Elastomerprodukte auch in einem Härtefenster von ± 3 ShA produziert werden können.

Heute findet man neben digitalen Handprüfgeräten noch vereinzelt runde analoge Geräte mit einer 1 ShA-Skaleneinteilung im Prüfalltag.

1.2.5 Allgemeine Vorteile des ShA Härteprüfverfahrens

Die große Popularität der Geräte von A.F. Shore, die nicht nur auf die USA beschränkt blieb, lag zweifellos in der Vielfalt ihrer Vorteile:

- Geringes Gewicht
- Einfache Herstellung
- Einfache Kalibrierung und leicht zu reparieren
- Geringer Anschaffungspreis
- Wenige bewegte und in ihrer Form sehr einfache Teile (viel einfacher aufgebaut als eine mechanische Armbanduhr dieser Zeit)
- Einfach zu bedienen

- Prüfung am Fertigteil möglich
- Zerstörungsfreie Prüfmethode
- Leicht zu transportieren
- Durch die Geometrie des Kegelstumpfes liegt am Beginn der Prüfung eine runde und ebene Fläche auf dem Probekörper. Dadurch kommt es – im Vergleich zu spitzen Eindringkörpern – zu einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Oberflächenstrukturen.
- Über viele Jahre hatte es als Taschenprüfgerät kaum ernstzunehmende Konkurrenz. [24] Die einzigen „Mitbewerber“ waren unhandliche und schwerer zu bedienende große Labortischgeräte mit Belastungsgewichten. Alternative Taschengeräte mit Federkraft kamen erst auf, als das Shore Durometer bereits etabliert war bzw. oft waren diese Alternativen eine mehr oder weniger genaue Kopie des Originals von A.F. Shore.
- Die geringe Empfindlichkeit des Gerätes erzeugt mitunter eine Gleichförmigkeit in den Ergebnissen, was man wohl oft fälschlicherweise der Genauigkeit des Gerätes zuschrieb. [25]
- Die Einteilung der Skala von 0 (sehr weich) bis 100 (unendlich hart) ist auch für den Laien eher logisch und nachvollziehbar als die bis dahin übliche Angabe der Eindringtiefe der Standgeräte mit Belastungsgewicht.
- Das handliche Prüfgerät war besonders unter Praktikern und Anwendern von Elastomeren sehr beliebt. So kam es, dass auch bei der Bestellung von Dichtungen oder anderen Elastomerbauteilen, die Härte mittels des ShA-Prüfverfahrens definiert wurde. [26]

1.2.6 Wichtige Kritikpunkte an Geräten, Verfahren und Indentorgeometrie

LARRICK [27] beschreibt 1940 das Problem, dass bei einem zu starken Anpressen des Taschenprüfgerätes ein weiches Elastomer in die Bohrung, aus welcher der Indentor herausragt, hineingepresst werden kann. Dadurch wird der Indentor nach oben gedrückt und zeigt ein fälschlicherweise härteres Material an. Durch die Einführung des runden Durometers 1944 mit einem vergrößerten Druckfuß wurde diese Gefahr reduziert, weil nun der Benutzer eine viele größere Kraft hätte aufbringen müssen, um den gleichen negativen Effekt wie mit dem kleinen Druckfuß des „quadrant-style“ Durometers zu erhalten.

An den frühen Shore Geräten wurde auch deren Federcharakteristik kritisiert. Die von LARRICK [28] untersuchten, fünf verschiedenen Shore A Durometer erforderten alle eine niedrigere Vorkraft (also < 2oz./57 gr.), um den Wert Null anzuzeigen als für die Geräte angegeben war. Auch zur Anzeige des Wertes 100 wurden unterschiedliche Gewichte benötigt, als die geforderten 29 oz. (822gr.). Außerdem zeigten sich auch größere Maßabweichungen an den verschiedenen Durchmessern des Kegelstumpfes. Diese haben nicht unerheblichen Einfluss auf die Ergebnisse. Durch die engen Toleranzen in heutigen Normen ist dieser Einfluss gering, jedoch nicht gänzlich zu vernachlässigen.

Wichtig ist auch eine nähere Betrachtung der Gerätefeder. Nach SPÄTH hat sie zwei Funktionen: Zum einen übt die Feder die Belastung auf den Probekörper aus, und zum anderen wird die Federdeformation zur Ermittlung der Eindringtiefe verwendet. Die Belastung welche die Feder ausübt, ist nicht konstant, sondern „sie hängt in hohem Maße von dem zu messenden Wert selbst ab. Würde man die Aufrechterhaltung einer konstanten Belastung anstreben, so müßte diese Gerätefeder so groß ausfallen, daß der ganze Meßhub der Prüfspitze keinen wesentlichen Einfluß auf die Federkraft ausübt.“ [29] Würde man diese

Forderung umsetzen, könnte man logischerweise keine Härteprüfgeräte mehr im Taschenformat produzieren.

Bei den Härteprüfmethoden mit Belastungsgewicht wird der Prüfdruck konstant gehalten, bei Geräten mit einem Federmechanismus hingegen hängt der Prüfdruck von der jeweiligen Härte des Probekörpers ab. SPÄTH kritisiert 1956, dass „die lineare Zuordnung der Härteskalenwerte zu der Verformung der Gerätefeder dem Begriff der Härte nicht gerecht“ [30] wird. Deswegen ist auch immer größte Vorsicht geboten, wenn bei Untersuchungen Änderungen der ShoreA-Härte im Vergleich zu Änderungen anderer wichtiger Eigenschaften (z.B. aus dem Zugversuch, Druckverformungsrest usw.) gedeutet werden.

Die willkürliche Festlegung der Härteskala ist ein sehr berechtigter Kritikpunkt, da sie keine einfachen Rückschlüsse auf andere mechanische Werkstoffeigenschaften zulässt. Laut Definition entsprechen 100 ShA der Härte einer Glasplatte. Gemessen werden aber mit dem Durometer Gummiwerkstoffe, die in der Regel ein Vielfaches weicher sind. Dadurch bekommt man bei höheren Härtegraden (> 90 ShA) eine extreme Zusammenpressung verschiedener Härteklassen. Da auch im unteren Bereich die Auflösung extrem gering ist, wird empfohlen erst ShA-Härten >20 ShA-Härtegraden in Auswertungen aufzunehmen bzw. bei weicheren Qualitäten ein anderes Prüfverfahren zu verwenden. Durch diese Willkürlichkeit der Festlegung der Shore A-Härteskala lässt sich auch erklären, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der ShA-Härte und den aus statischen Belastungsversuchen gewonnenen E-Moduln besteht.

Schon sehr früh wird die große Ungenauigkeit des ShA-Messverfahrens bemängelt. Ein wichtiger Schritt in Richtung einer höheren Präzision war die Einführung der runden Durometer (inkl. Stativ), mit einer Anzeigeskala in Einserschritten und einer viel größeren Auflösung als bei den „quadrant-style“-Durometern, die immer genauere Normung des Prüfverfahrens (besonders in der DIN 53 505 und ihrer Nachfolgenorm DIN ISO 7619-1) über die letzten Jahrzehnten, die Einführung digitaler Anzeigen und nicht zuletzt die gestiegene Präzision heutiger feinmechanischer Fertigungen.

Es gab immer wieder Anregungen die Indentorgeometrie des ShA Taschenprüfers zu ändern, sei es aus praktischen oder wissenschaftlichen Gründen. Nichts konnte sich jedoch dauerhaft etablieren. Sich aber tiefer mit den damit verbundenen Argumenten auseinanderzusetzen kann zu einem besseren Verständnis der ShA-Härteprüfung führen.

Schon früh weisen Untersuchungen immer wieder auf die Gefahr der Abnutzung des Kegelstumpfes hin. Diese Gefahr ist auf Grund seiner Geometrie höher als bei Härteprüfgeräten mit Kugeln als Eindringkörper. Deswegen ist es notwendig den Kegelstumpf in regelmäßigen Abständen unter einem Mikroskop zu überprüfen und bei Abnutzungserscheinungen bzw. Verlassen der vorgegebenen Maßtoleranzen zu erneuern.

1.3 Heißluftalterung [31]

Die Bezeichnung „Alterung“ beschreibt bei Elastomeren eine Vielzahl von Prozessen die zu einem chemischen und physikalischen Um- und Abbau ausvulkanisierter Probekörper oder Fertigteile führen. Es wurden etliche Alterungs-Prüfmethoden entwickelt, die versuchen in einer Art „Zeitraffer“ diese Schädigungsmechanismen aus dem Alltagseinsatz von Dichtungswerkstoffen labortechnisch abzubilden.

Die Oxidation von Naturkautschuk ist bereits sehr lange bekannt und wurde schon 1865 von Spiller [32] beschrieben. „Er stellte fest, dass wasserdichter gummierter Filz nach sechs Jahren nicht mehr seine geschlossene Struktur und wasserdichten Eigenschaften aufwies. Nach Extraktion des Elastomers und der Verdampfung des Rückstands entstand ein harziger Film, der sich von dem üblichen charakteristischen Elastomerfilm unterschied. Dieses Produkt wurde „Spillers Harz“ genannt und das Phänomen, das zu seiner Entstehung führte, wurde als Oxidation erkannt.“ [33]

BURGHARDT kam Ende des 19. Jahrhunderts zu dem Schluss, „dass die Menge von Sauerstoff, die von dem Kautschuk aufgenommen wird oder sich mit diesem verbindet, ein Maß für den Abbau darstellt, den der Kautschuk erfahren hat.“ [34]

THOMSON stellte 1885 auch eine deutliche Oxidation durch Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen fest. Deswegen schlug er u.a. vor Elastomerprodukte unter Vakuum herzustellen, was aber WEBER bereits um 1900 als unnötige Maßnahme erkennt. [35]

Der um die vorletzte Jahrhundertwende gebräuchliche „Admiralty Test“ unterwarf die Probekörper eine Stunde einer „trockenen Hitze“ in einem „Luftbad“ bei 270°F (132°C) und drei Stunden einer „feuchten Hitze“ in einem Autoklaven bei 320°F [36] (160°C). Dieser Test war kein Alterungstest im heutigen Sinne, sondern sollte untersuchen, ob der Compound durch die Zugabe von Ersatzstoffen abgebaut wurde. [37]

In der Industrie wuchs aber immer mehr das Interesse im Zeitraffer Aussagen über das Alterungsverhalten von Elastomeren zu bekommen.

In der Folgezeit gab es in verschiedenen Laboratorien Versuche die Alterung von Elastomeren künstlich nachzustellen. Durchgesetzt hat sich die Methode von Dr. W.C. Geer, welche dieser seit Herbst 1907 in den Laboratorien der B.F. Goodrich Co. entwickelte und erstmals im September 1916 [38] der Öffentlichkeit auf einem Symposium der ACS zum Thema „The Accelerated Life Test of Rubber Goods“ vorstellte. GEER verwendete drucklose Umluftöfen. Der Begriff „Geerofen“ war bis in die 1960er Jahre in Deutschland üblich, wird aber heute kaum mehr angewandt. Inzwischen spricht man meist vom Wärmeschrank oder Alterungsöfen. Bei den Einlagerungen achtete GEER besonders auf genügend Zufuhr von heißer Frischluft, die in dem Ofen zirkulierte.

Seine Prüfbedingungen beschrieb er 1916 wie folgt: Die Probekörper wurden bei 160°F (71°C) in den Ofen eingebracht, der über einen Zeitraum von zwei Wochen lief. Täglich wurden 3 Probekörper entnommen, die dann 24h bei Raumtemperatur ruhten, bis sie auf Zugfestigkeit und Reißdehnung geprüft wurden. Schließlich wurden die Ergebnisse in ein Diagramm eingetragen, das den Abbau des Materials über der Zeit dokumentierte. Außerdem wurden auch Probekörper, die einer natürlichen Alterung über lange Zeiträume unterworfen waren, mit denen aus der Heißluftalterung verglichen. GEER erstellte Diagramme für natürliche Alterung mit einer Monatsskaleneinteilung und für künstliche Alterung mit einer Tagesskala. Da es hier eine ziemliche Ähnlichkeit der Kurven gab, konnte die Prüfmethode als realitätsnah eingestuft werden.

Später verstand man unter der „Geer-Alterungsprüfung“ eine Alterung der Proben „in einem Trockenschrank mit zirkulierender Luft bei meist 70° während 7, 14, 28 Tagen (...), wonach die Spannungswerte bestimmt werden.“ [39]

Während in den 1950er Jahren noch des Öfteren Lagerungen in Druckbehältern (z.B. Bierer-Davis-Bombe: Einlagerung in komprimiertem Sauerstoff bei 21 bar) üblich waren, spielen sie

in unserem heutigen Prüfalltag keine Rolle mehr, da diese Form der Alterung stark von der Realität der meisten Dichtungsanwendungen abweicht.

1952 wurde von GILLMAN und HAINES [40] eine Alterungsprüfung in einer „Wasserbombe“ vorgeschlagen. Die Proben wurden in einem Autoklaven in Wasser gelagert, das ein stark oxidierendes Mittel wie z.B. Kaliumchlorat enthielt. Proben der Flüssigkeit wurden regelmäßig entnommen, um deren oxidierende Wirkung zu überprüfen. Diese Prüfmethode taucht aber in der heutigen Literatur nicht mehr auf.

Inzwischen hat sich die auf W.C. Geer zurückgehende Alterungsprüfung neben den seltener vorkommenden Zellenöfen vollständig in der heutigen Prüfpraxis durchgesetzt und wird in folgenden Normen detailliert beschrieben: ISO 188 (Ausgabe 10-2011), DIN 53508 (Ausgabe 03-2000), ASTM D 573-04 (Reapproved 2010). In der aktuellen DIN 53508 werden als vorzugsweise Prüfbedingungen u.a. die heute selten gewordenen 7 Tage bei 70°C angegeben, die vermutlich noch auf ihren „Erfinder“ Dr. W.C. Geer zurückgehen.

1.4 Druckverformungsrest [41]

Die Druckverformungsrestprüfung dient heute zur vergleichenden Bewertung von Rezepturen, zur Fertigteilverprüfung, zur Überprüfung der anwendungstechnischen Eignung von Elastomeren und zu Aussagen über das Langzeitverhalten von Dichtungswerkstoffen.

Die Bestimmung des Druckverformungsrestes wurde in Deutschland erstmals im Dezember 1940 in der DIN 53 511 Blatt 3 Kreuzausgabe („Prüfung von Gummi Elastisches Verhalten von Weichgummi gemessen nach Druckbeanspruchung mit bestimmter Größe der Zusammendrückung“) genormt.

In den Standardwerken der deutschsprachigen Fachliteratur der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts taucht der Begriff „Druckverformungsrest“ nicht auf. Der Druckverformungsrestprüfung ähnliche Verfahren werden aber bereits im 19. Jahrhundert untersucht, allerdings mit meist anderen Fragestellungen als die zu Beginn genannten.

Die erste wissenschaftliche Untersuchung über das Verhalten von Gummi unter Druck erschien 1856 [42]. Gummi war damals ein begehrter Werkstoff für die Puffer der noch jungen Eisenbahn.

Wegweisend waren die Druckversuche von STÉVART [43], der ab 1871 dazu veröffentlichte. Er verpresste bei Raumtemperatur Gummirechteckringe mit unterschiedlichen Durchmesser- und Höhenverhältnissen. Er variierte diese Parameter und beobachtete dabei die Auswirkungen auf die Querschnittsgeometrie (Ausbauchen, Knicken usw.). Er konnte damit für den Fall eines Rechteckringes die Bedeutung der Probeabmessungen bei Druckversuchen nachweisen. Diese Erkenntnis gilt selbstverständlich auch für heutige DVR-Prüfungen und es gibt seit vielen Jahrzehnten vorgeschriebene Probekörperabmessungen, die zwischen ISO- und ASTM-Normen fast identisch sind und somit zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

In dem deutschen Standardwerk zur Elastomerprüfung „Der Kautschuk und seine Prüfung“ [44] aus dem Jahr 1910, wird auf Seite 214ff. eine Apparatur zur Messung der bleibenden Dehnung von Ringproben vorgestellt. Die Dehnung wurde nicht durch einen vorab vorgegebenen Dehnungsweg herbeigeführt, sondern durch Belastungsgewichte. Ob die Prüfung auch bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurde ist aus der Literaturstelle nicht ersichtlich, jedoch sehr unwahrscheinlich, weil die Heißluftalterung von Gummiwerkstoffen erst 1916 in den USA beschrieben wird.

Im Handbuch der Kautschukwissenschaft von 1930 werden ausführlicher sogenannte Streckproben beschrieben, die gewisse Ähnlichkeit mit der heute angewendeten

Zugverformungsrestprüfung aufweisen, jedoch ohne Einfluss von Temperatur. Zur „Druckprobe“, die als eine Art Vorläufer des Druckverformungsrestes angesehen werden kann, schreiben MEMMLER und SCHÖB: „Die Ermittlung elastischen Verhaltens durch Messen des Formänderungsrestes nach längerer Einwirkung von Druckkräften, analog der Streckprobe, kommt für reine Material-untersuchungen kaum vor, findet sich aber hier und da in Abnahmevorschriften für Dichtungsringe und ähnliche Weichgummiwaren.“ [45] Aus diesem Zitat wird ersichtlich, dass man Druckversuche vornehmlich zur Bestimmung von Elastizitäts-, nicht aber von Vernetzungseigenschaften verwendete.

Im „Handbuch der Gesamten Kautschuktechnologie“ [46] von 1935 finden sich unter Druckversuchen auch nur Verweise auf bereits oben genannte Quellen und ein Hinweis auf eine englischsprachige Literaturstelle.

Anders hingegen findet man in der amerikanischen und britischen Literatur viel früher Ausführungen und Abhandlungen zum Thema. So wurde die amerikanische ASTM-Norm zum Druckverformungsrest („compression set“) bereits erstmalig 1934 [47] veröffentlicht und somit 6 Jahre vor der entsprechenden DIN.

Die schnell und stark wachsende Automobilindustrie der USA benötigte relativ früh vibrationsdämpfende Elastomerbauteile. Dieser Umstand war vermutlich die treibende Kraft für die tiefgehende Suche nach Prüfverfahren zum Verhalten von Elastomeren unter Druck. Bis heute wird wohl aus diesem Grund auch in den USA die Prüfung des Druckverformungsrestes nicht nur nach einem konstanten Verpressungsweg, sondern auch öfter noch alternativ nach einer konstanten Verpressungskraft (wie z.B. bei Prüfung von Motorlagern sinnvoll) durchgeführt.

Eine umfangreiche Abhandlung der DVR-Prüfung findet sich bereits 1930 bei ABBOTT [48], jedoch mit besonderem Augenmerk auf die Verpressung unter konstanter Last. Der in diesem Aufsatz enthaltene wegweisende Anforderungskatalog [49] bzw. die Checkliste zur DVR-Prüfung ist durch die Vorschriften heutiger Normen in fast allen Punkten beantwortet und erfüllt.

Die Erkenntnis, dass die DVR-Prüfung auch eine einfache und ausgezeichnete Prüfmethode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades eines Elastomerbauteiles ist, war wohl auch in den USA der 1930er Jahre noch nicht Allgemeingut. So schreibt CARPENTER 1937 nur, dass „die hohe Temperatur [bei der DVR-Prüfung] den Effekt des plastischen Fließens erhöht und ein gewisses beschleunigtes Altern ermöglicht, welches üblicherweise dazu führt die Rückverformungskraft der Probekörper zu reduzieren.“ [50] Dieses Wissen über die Möglichkeit, den Vernetzungszustand mittels DVR zu untersuchen, scheint sich also erst später durchgesetzt zu haben.

Inzwischen ist die DVR-Prüfung nicht mehr aus dem Reigen der physikalischen Standardprüfmethode für Gummi wegzudenken. Mit der internationalen Norm ISO 815 (09-2014) existieren nun klare Vorgaben, damit diese Prüfmethode weltweit reproduzierbar durchgeführt werden kann.

2. Warum sind diese „alten“ Prüfungen in der neuen O-Ring Werkstoff-Norm ISO 3601-5 so wichtig? (B. Richter)

2.1 Die neue O-Ring Norm ISO 3601-5

Bevor die neue Ausgabe der O-Ring-Norm kurz vorgestellt wird, soll nochmals auf die wichtigsten Aufgaben einer Norm hingewiesen werden:

Der Anwender soll sich sicher sein, dass der beschriebene Standard einen guten Stand der Technik darstellt. Darüber hinaus soll es unterschiedlichen Herstellern möglich sein, diese genormten Produkte auch zu vertretbaren Kosten herstellen zu können. Diese beiden wichtigen Aspekte einer Norm finden sich in der Neuausgabe der ISO-Norm 3601-5 wieder.

Da bei O-Ringen wie bei anderen Elastomerdichtungen auch Rezepturqualität und Verarbeitungsqualität multiplikativ miteinander verknüpft sind, das heißt, das Eine ohne das Andere keinen Wert hat, bestand die wohl größte Herausforderung der neuen Norm wohl darin, sowohl Rezepturanforderungen zu definieren als auch Vorgaben für den Vernetzungsgrad der O-Ringe zu machen und hierzu einen Konsens auf internationaler Ebene zu finden. Darüber hinaus musste aber auch festgelegt werden, auf welche Werkstoffgruppen sich denn die Norm überhaupt beziehen soll.

Dieser Punkt wurde wie folgt gelöst (siehe Tabelle 1 der Norm, NB: Die Zahl hinter dem Elastomer ist die Härte in IRHD,M):

- NBR 70/90-schwefelvernetzt (S)
- NBR 70/90-peroxidvernetzt (P)
- HNBR 75/90
- FKM 70/75/80/90
- VMQ 70
- EPDM 70/80- schwefelvernetzt (S)
- EPDM 70/80- peroxidvernetzt (P)
- ACM 70

Damit wurden immerhin 16 Werkstoffe definiert, wobei sicherlich darüber diskutiert werden kann, ob ein schwefelvernetzter EPDM-Werkstoff oder ein ACM-Werkstoff zum Standard-Repertoire von O-Ring Werkstoffen gehört, dagegen ein FVMQ und FFKM Werkstoff fehlt.

2.1.1 Härtevorgaben in der neuen ISO Norm 3601-5

Der wichtigste Aspekt der Norm findet sich aber dann in der Tabelle 2 der ISO 3601-5, bei der für alle oben beschriebenen Werkstofffamilien jetzt auch Härtewerte direkt an den O-Ringen definiert sind und ebenso Druckverformungsrestwerte. Damit stellen diese beiden oben beschriebenen Prüfungen das Grundgerüst dieser Norm dar, jetzt aber nicht als Werkstoffkennwert, wie es dem typischen Anwender bekannt ist, sondern eben als Fertigteilprüfung. Und das für Schnurstärken ab ca. 1 mm (kleinste Abmessung nach ISO 3601-1 0,74x1,02 mm).

Bezüglich Härtemessung (IRHD nach ISO 48 M bzw. CM) ist dazu anzumerken, dass mit dem Stand der Technik bei O-Ringen ab 1 mm Schnurstärke durch einen lasergeführter Messtisch (wie ihn mehrere Härteprüfgerätehersteller anbieten) eine personenunabhängige gut reproduzierbare Härte-Messung möglich ist. Zudem lässt die Tabelle 2 der Norm für O-Ringe mit einer Schnurstärke von < 1,6 mm einen um 3 Punkte nach unten erweiterten Härtebereich (+5/-8) zu. Erfahrungsgemäß wird der geometriebedingte Einfluss der geringeren Materialverdrängung bei O-Ringen kleiner Schnurstärken beim Eindringen der Härtenadel durch ein bei der Vulkanisation höher verdichtetes und vernetztes Material eben auch infolge des höheren Verhältnisses der freien Oberfläche zur Masse der O-Ringe wieder kompensiert.

2.1.2 Druckverformungsrestvorgaben in der neuen ISO Norm 3601-5

t=24h	NBR S 70	HNBR 75	FKM 70/75/80	EPDM P 70/80
Prüf-T [°C]	100	150	200	150
DVR max, [%] (d2 min.=2,62mm)	35	40	25	30
DVR max, [%] (d2 < 2,00 mm)	40	45	30	35

Tab. 1: Druckverformungsrest-Sollwerte der wichtigsten O-Ring Werkstoffe nach ISO 3601-5 (Serien O-Ringe)

t=336h	NBR S 70	HNBR 75	FKM 70/75/80	EPDM P 70/80
Prüf-T [°C]	100	125	175	125
DVR max. [%]	60	60	40	40

Tab. 2: Druckverformungsrest-Sollwerte der wichtigsten O-Ring Werkstoffe nach ISO 3601-5 (Norm-Testknöpfe B)

Bei der Druckverformungsrestprüfung an diesen kleinen Schnurstärken ist natürlich zu berücksichtigen, dass sich hier wegen der höheren Messunsicherheiten bei der Höhenmessung größere zufällige Streuungen ergeben können, was ebenfalls zu einer Erweiterung der Sollwerte bei Schnurstärken von kleiner als 2 mm um 5% geführt hat. Zudem zeigt die jahrelange Praxis im Prüflabor Richter, dass die in Tab. 2 angegebenen Grenzwerte mindestens um 10-15% (absolut) höher sind als das, was als technologisch auch in großen Stückzahlen und unter Berücksichtigung zufälliger Streuungen machbar ist. So stellt ein Sollwert von 24h/150°C von <35% für einen peroxidisch vernetzten EPDM 70 O-Ring z.B. mit einer Schnurstärke von 1,5 mm keinen besonders scharfen Grenzwert dar. Im Prüflabor Richter werden solche O-Ringe schon über viele Jahre hinweg mit Ergebnissen von ca. 10-20% überprüft, und das nicht von den „Premium O-Ring Lieferanten“ hergestellt, sondern eher von welchen aus der zweiten Reihe.

Die Werkstoffkennwerte Härte (IRHD) und Druckverformungsrest werden aber natürlich auch als Vorgaben zur Beschreibung der Rezepturqualitäten benötigt, die sich in den Tabellen 3 bis 10 der ISO 3601-5 wiederfinden. Der entscheidende Unterschied in diesen Tabellen liegt allerdings darin, dass sich diese Anforderungen ausschließlich auf Normprobekörper beziehen, d. h. auf ideal vulkanisierte Prüflinge, welche in der Regel in einem Labor

hergestellt werden. Dazu gehört auch der Norm O-Ring 24,99 x 3,53, der alternativ zu den üblichen Normprobekörper für die Härte, den Druckverformungsrest und den Zugversuch verwendet werden darf. Besonders hervorzuheben an den Sollwerten für den Druckverformungsrest ist, dass neben den Kurzzeit-Vorgaben für 24 und 72 h auch durchweg Sollwerte für 2 Wochen Prüfzeit definiert sind. Ein guter Kurzzeit Druckverformungsrestwert ist eben noch kein Garant für ein gutes Langzeitverhalten. Einflüsse des Polymers (z.B. Dienegehalt beim EPDM), der Viskosität des Polymers oder des Weichmachergehaltes in der Rezeptur können zu erheblichen Unterschieden von Elastomerwerkstoffen mit gleichem Kurzzeitverhalten führen. Daher ist der Anwender von O-Ringen auch bezüglich der Rezepturvorgaben gut beraten, diese Norm anzuwenden.

2.1.3 Vorgabewerte für den Zugversuch in der neuen ISO Norm 3601-5

Auch in der Zugfestigkeit bilden sich Eigenschaften ab, die nicht nur auf die Belastungsgrenzen sondern auch im begrenzten Maße auf das Langzeitverhalten schließen lassen. Eben der oben genannte Einfluss einer niedrigen Viskosität des Polymers bzw. eines niedrigen mittleren Molekulargewichts führt zu niedrigeren Zugfestigkeitswerten, sowie auch die unangemessene hohe Mengen an Weichmachern in der Rezeptur. Somit stellt die Zugfestigkeit schon ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Rezeptur dar, auch wenn die Belastungsgrenzen selber nur in wenigen Anwendungen wichtig werden, wie zum Beispiel bei dynamisch beanspruchten O-Ringen oder bei Anwendungen mit hohen Drücken.

ISO 37	NBR S 70	HNBR 75	FKM 70/75/80	EPDM P 70/80
Zugfestigkeit [MPa]	12	16	10	10
Reißdehnung [%]	250	200	150	150/120

Tab. 3: Geforderte Zugfestigkeiten der wichtigsten O-Ring Werkstoffe nach ISO 3601-5 (Normprüfstäbe)

2.1.4 Vorgabewerte für die Heißluftalterung in der neuen ISO Norm 3601-5

Die zusätzlich oben aufgeführte Prüfung der Heißluftlagerung stellt sozusagen jetzt die dritte Art der Absicherung der Rezepturqualität dar, weil eben die zuvor genannten Einflüsse des Polymers und der Weichmacher auch die Wärmebeständigkeit negativ beeinflussen können. Gleichzeitig erhält der Anwender eine realistische Vorstellung davon, wie stark sich der Werkstoff unter Einwirkung hoher Temperaturen verändert. Hierzu werden Vorgaben nach 70 und nach 168h gemacht.

t=168h	NBR S 70	HNBR 75	FKM 70/75/80	EPDM P70/80
Prüf-T [°C]	100	150	200	150
Änd. Härte [IRHD,M]	max.+10	max. +10	max. 6	max. 12/10
Änd. Zugfestigkeit [%]	+/-25	+/-25	+/-15	+/-40
Änd. Reißdehnung [%]	+/-40	+/-30	+/-25	+/-50

Tab. 4: Geforderte Heißluftbeständigkeit der wichtigsten O-Ring Werkstoffe nach ISO 3601-5 (Normprüfstäbe)

Damit ist zu erkennen, dass diese oben genannten Werkstoffprüfungen doch auch heute noch eine große Bedeutung haben, und aus der betrieblichen Praxis der Dichtungsanwender nicht wegzudenken sind.

Der Vollständigkeit halber soll zum Schluss noch erwähnt werden, dass die neue ISO 3601-5 zusätzlich im begrenzten Maße auch Vorgaben macht bezüglich Quellbeständigkeit und Kälteflexibilität, was bspw. unter [51] ausführlicher erläutert wird. Damit finden sich in dieser Norm für alle wichtigen Werkstoffeigenschaften angemessene Grenzwerte, was eine hohe Akzeptanz bei den Anwendern erwarten lässt.

PRÜFLABOR

RICHTER

Literatur- und Quellenverzeichnis:

- [1] VILLARI, Emilio: Sulla elasticità del caoutchouc in. Il Nuovo Cimento, 1869, **28** (2) I, S. 332-352 und S. 361-371
- [2] VILLARI, Emilio: Ueber die Elasticität des Kautschuks in: Annalen der Physik, 1871, 143, S. 88-100 und S.290-305
- [3] Villari definiert den „Elasticitätscoefficienten ε “ wie folgt: $\varepsilon = (\text{Verlängerung } \lambda * \text{Stabquerschnitt } S) / (\text{Gewicht } P * \text{Stablänge } L)$
- [4] STEVART, M.A.: Résultats D'Expériences sur l'Elasticité du Caoutchouc vulcanisé in: Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, 1870, **57**, No. 5, S.241-253
- [5] VILLARI, Emilio: Ueber die Elasticität des Kautschuks in: Annalen der Physik, 1871, 143, S. 91f.
- [6] Vgl. MEMMLER, K. und SCHOB, A.: Beiträge zur Frage der mechanischen Prüfung von Weichgummi in: Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt, 4.Heft, 27.Jg., 1909, S.211f. und
- WHITBY, G.STAFFORD: Plantation rubber and the testing of rubber, London, 1920, S.227
- [7] MEMMLER, K. (Hg.): Handbuch der Kautschukwissenschaft, Verlag S.Hirzel, Leipzig, 1930, S.586
- [8] MEMMLER, K. und SCHOB, A.: Beiträge zur Frage der mechanischen Prüfung von Weichgummi in: Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt, 4.Heft, 27.Jg., 1909, S.180f.
- [9] MEMMLER, K. (Hg.): Handbuch der Kautschukwissenschaft, Verlag S.Hirzel, Leipzig, 1930, S.611
- [10] Ebd., S.587
- [11] vgl. HINRICHSEN, W.F. und MEMMLER, K.: Der Kautschuk und seine Prüfung, Verl. S.Hirzel, Leipzig, 1910, S.164f.
- [12] Vgl. BLOBNER, U. und RICHTER, B.: Zugversuch: Prüf-technische Grundlagen und Empfehlungen für die praktische Anwendung, 10/2014, Unterpunkt 5.2.4, S.21ff., Onlineveröffentlichung auf www.o-ring-prueflabor.de
- [13] HYDE, W.T.: Physical Tests and their Significance in: Transactions of the Institution of the Rubber Industry, Vol. 3, 1927, S. 23
- [14] SOMMERVILLE und COPE: India Rubber World, 1928, 79. Jg., No.11, S.64ff.
- [15] Vgl. International Standard ISO 37: ISO 37: Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties, Fifth Edition: 2011-12-15, Kapitel 5, S. 4
- [16] Auszüge aus der Internetveröffentlichung: BLOBNER, U.: 1915 – 2015: 100 Jahre Shore A – Härteprüfung Ein historischer Rückblick auf Entwicklung und Forschung zur Shore A – Messmethode mit Bezug zur heutigen Prüfpraxis, 12/2015, www.o-ring-prueflabor.de
- [17] Vgl. <https://www.ptb.de/cms/ptb/fachabteilungen/abt5/fb-51/ag-511/haerte-und-haertepruefverfahren.html> (Webseite abgerufen am 20.07.2015)
- [18] CARPENTER, Arthur W.: Physical Testing and Specifications in: DAVIS, Carroll C.: The Chemistry and Technology of Rubber, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1937, S.812
- [19] Shore® An Instron Company (Hrsg.): Shore® Durometers (Werbeprospekt), Instron Corporation, Canton, MA, 2004, S.8
- [20] Vgl. GARRATT, Alan F.: The History and Origins of the Durometer, online veröffentlicht: <http://shore-durometer-history.blogspot.de/> (Zugriff auf Webseite am 21.07.2015)
- [21] E-Mail Mitteilung vom 12.01.2015 von Alan Garrett
- [22] Vereinzelt findet sich in der historischen deutschsprachigen Fachliteratur der Begriff "Quadrantengerät", so z.B. in: HÄNDLER, F. und KAINRADL, P.: IR-Härte, Mikro-Härte und Shore-Härte, Vortragstagung der DKG, 4.-8.Oktober 1960 in West-Berlin, S.16
- [23] KLUCKOW, P.: Härteprüfung von Weichgummi in: Kautschuk, 18.Jg., 1942, S.82
- [24] SODEN, A.L.: A Practical Manual of Rubber Hardness Testing, MacLaren & Sons Ltd., London, 1952, S.34
- [25] Ebd., S.34
- [26] Ebd., S.9
- [27] LARRICK, Lewis: The Standardization of Durometers in: Rubber Age, Sept. 1940, S.389
- [28] Ebd., S.390
- [29] SPÄTH, Wilhelm: Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren – Gummi und Kunststoffe, A.W. Gentner Verlag, Stuttgart, 1956, S.128
- [30] Ebd., S.128

- [31] Auszüge aus der Internetveröffentlichung: BLOBNER, U. und RICHTER, B.: Heißluftalterung von Elastomeren: Prüftechnische Grundlagen und wissenschaftliche Besonderheiten, 06/2015, www.o-ring-prueflabor.de
- [32] SPILLER: Journal of the Chemical Society, Vol. 18.44-6, 1865
- [33] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World, 1September 1921, S. 887
- [34] BURGHARDT in: Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, vol. ii, vor 1900, S. 320, zitiert in: WEBER, C.O.: The Chemistry of India Rubber, 1902, S.298
- [35] Vgl. WEBER, C.O.: The Chemistry of India Rubber, 1902, S.298f.
- [36] Bei C.O. WEBER ist eine feuchte Hitze von 320°C angegeben. Dies ist aber auf Grund der hohen Dampfdrücke von über 110 bar bei dieser Temperatur und der Untersuchung von Naturkautschuk sehr unwahrscheinlich, so dass es sich höchstwahrscheinlich um einen Druckfehler handeln muss.
- [37] BUIST, J.M.: Ageing and Weathering of Rubber, herausgegeben von: The Institution of the Rubber Industry, W.Heffer & Sons Ltd., Cambridge, 1956, S.71
- [38].GEER, W.C. et al.: The Accelerated Life Test of Rubber Goods in: India Rubber World, 55, 1916, S. 127ff.
- [39] HEINISCH, Kurt F.: Kautschuk-Lexikon, Gentner Verlag, Stuttgart, 1977, S.215
- [40] BUIST, J.M.: Ageing and Weathering of Rubber, Hrsg.: The Institution of the Rubber Industry, W.Heffer & Sons Ltd., Cambridge, 1956, S. 82
- [41] Auszüge aus der Internetveröffentlichung: BLOBNER, U. und RICHTER, B.: Druckverformungsrestprüfung (DVR-Prüfung): Prüftechnische Grundlagen und Empfehlungen für die praktische Anwendung, 06/2015, www.o-ring-prueflabor.de
- [42] BOILEAU, P.: Note sur l'élasticité du caoutchouc vulcanisé in: Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 42. Jg., 1856, S. 933-937
- [43] STÉVART, M.A. in: Bull. Musée Ind. Belg. 59, 1871, S.5-15 und 63, 1873, S.5-15
- [44] HINRICHSSEN, F.W. und MEMMLER, K.: Der Kautschuk und seine Prüfung, Verlag von S.Hirzel, Leipzig, 1910
- [45] MEMMLER, K.(Hrsg.): Handbuch der Kautschukwissenschaft, Verlag von S.Hirzel, Leipzig, 1930, S.634f.
- [46] Vgl. HAUSER, E.A.: Handbuch der gesamten Kautschuktechnologie, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin, Band 1, S.125f.
- [47] ASTM – International: Designation: D395 – 14 (Approved July 1, 2014): Standard Test Methods for Rubber Property – Compression Set, S.1, Fußnote 1
- [48] ABBOTT, Franz D.: The Testing of Automotive Rubber Parts Assembled under Compression, Part I – Deflection under Compression und Part II – Compression-Set and Some Special Tests in: Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition, publ. by The American Chemical Society, Easton, Pa., 2.Jg., April 15, 1930, S.145-159
- [49] Ebd., S.157
- [50] CARPENTER, Arthur, W.: Physical Testing and Specifications in: DAVIS, Carroll, C. und BLAKE, John T. (Hrsg.): The Chemistry and Technology of Rubber, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1937, S. 807
- [51] RICHTER, Bernhard: O-Ring wird zum Normteil in: BERGER, K.F. und KIEFER, S. (Hrsg.): Dichtungstechnik Jahrbuch 2016, ISGATEC, Mannheim, 2015, S.194-203