

Vpliv bakra in kositra na lastnosti silicijevega vzmetsnega jekla

On Influence of Copper and Tin on Properties of Silicon Spring Steel

M. Torkar^{*1}, F. Vodopivec^{*2}, F. Kaučič^{*3}, F. Haller^{*4}

UDK: 621.7.011:669.14.018.27

ASM/SLA: Q23q, SGAb, 2—60, Cu, Sn



Raziskava je pokazala, da povečana vsebnost bakra in kositra v silicijevem vzmetsnem jeklu ne poslabša začetne plastičnosti in mehanskih lastnosti, ki ostajajo v okviru predpisanih. Povečanje vsebnosti bakra se odraža v pojavu interkristalne krhkosti. Tudi razlika v trajni trdnosti je majhna. Rezultati kažejo, da bi bilo v tej vrsti jekla dopustno povečanje vsebnosti bakra do 0,33 % in kositra do 0,022 %.

1. UVOD

V jeklih, ki se izdelujejo v elektroobločnih pečeh, stalno narašča vsebnost oligoelementov, predvsem bakra in kositra. To je posledica uporabe nesortiranega starega železa. Večkrat se dogodi, da ima posamezna talina že nad 0,25 % Cu, kolikor je sedaj še dopustna vsebnost bakra v silicijevem vzmetsnem jeklu Č.2133.

Z laboratorijskimi raziskavami^{1,2,3} smo ugotovili, da dodatek niklja⁴, ki se je pri konstrukcijskih jeklih pokazal učinkovit ukrep za izboljšanje začetne plastičnosti, pri silicijevih vzmetsnih jeklih ni potreben². Visoka vsebnost silicija v jeklu ščiti površino pred prekomerno oksidacijo in s tem prepreči kopicanje oligoelementov pod škojo. S silicijem bogata zaščitna plast pa ne prepreči nevarnosti razogljicanja površine, ker silicij močno poveča aktivnost ogljika.

Raziskave na industrijskem jeklu³ so pokazale, da povišanje vsebnosti od 0,16 % na 0,36 % Cu povisja mejo plastičnosti, trdnost in strižno trdnost, zmanjša pa raztežek, kontrakcijo in žilavost.

Vse dobljene vrednosti so bile v okviru predpisanih. Tega ne moremo trditi za žilavost, ker nam ni poznano, kolikšna je najmanjša dopustna žilavost za ta jekla.

Ugotovljeno je², da povečanje vsebnosti bakra poveča prekaljivost jekla. Podoben, vendar manjši je učinek niklja. Kositer pa prekaljivost močno zmanjšuje po še ne raziskanem mehanizmu.

Na podlagi razpoložljivih podatkov v železarni Štore ni bilo mogoče postaviti statistično zanesljivih zaključkov o morebitnem vplivu bakra in kositra na predelavost in lastnosti vzmetsnih jekel, ker te podatke zbirajo

It has been determined that a rise in copper and tin content of silicon spring steel has no harmful influence on initial plasticity and mechanical properties which remain within specified range. A rise in copper content results in the appearance of intercrystalline brittleness. The observed difference in fatigue strength is also low. The results indicate that the content of copper up to 0.33 % and tin up to 0.022 % in this steel grade can be tolerated.

1. INTRODUCTION

The content of residual elements especially copper and tin in steel produced in electric arc furnaces has steadily been increased as a result of the use of unsorted scrap. Particular heats already often contain more than 0.25 % Cu which has been set as upper limit for Č.2133 silicon spring steel. In laboratory investigation^{1,2,3} it has been found that nickel⁴ addition known as an efficient measure for improvement of initial plasticity of construction steel is not necessary for silicon spring steel. High silicon content of this steel protects its surface from excess oxidation and the accumulation of residuals under scale. However, a silicon enriched protective surface layer can not prevent from surface decarburization because silicon strongly increases carbon activity.

Investigation on industrial steel⁵ showed that a rise in copper content from 0.16 % to 0.36 % Cu resulted in increased yield strength, tensile strength and shear strength, and a reduction in elongation, contraction and toughness. However, all values have been within tolerance range except for toughness the tolerance of which for this grade has not been known.

It has been established⁶ that increased copper content results in a higher hardenability. The effect of nickel is similar although somewhat lower. Tin strongly decreases hardenability. The mechanism of this effect has not yet been investigated.

Based on available data in Železarna Štore it has not been possible to derive statistically significant conclusions regarding possible influence of copper and tin on workability and properties of spring steel because the accumulation of relevant data has started only recently. We have found no reference data for this grade of steel so it was the main reason for decision to commence with the investigation of the influence of copper and tin on the properties of silicon spring steel.

2. EXPERIMENTALS

The composition of four industrial steels investigated is given in table 1. In the first three steels copper con-

¹ — Dr. M. Torkar, dipl. ing. met., SŽ — Metalurški inštitut Ljubljana, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

² — prof. dr. F. Vodopivec, dipl. ing. met., SŽ — Metalurški inštitut Ljubljana

³ — F. Kaučič, ing. met., SŽ — Železarna Štore, Štore

⁴ — F. Haller, ing. org., SŽ — Železarna Štore, Štore

⁵ — Originalno objavljen: ŽEB 24(1990)1

⁶ — Rokopis sprejet: november 1989

šelev v novejšem času. Literaturnih podatkov o tem za ta jekla nismo zasledili.

To je bil razlog, da smo se lotili raziskave vpliva bakra in kositra na lastnosti silicijevega vzmetnega jekla.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

V tabeli 1 so sestave štirih industrijskih jekel, ki so bila uporabljena za raziskavo.

Iz analize sledi, da pri prvih treh narašča vsebnost bakra od 0,16 % do 0,32 %, pri konstantni vsebnosti kositra 0,012 %. Pri četrtem jeklu pa je vsebnost kositra 0,022 % in ga lahko uporabimo za primerjavo z jekлом 3, ki ima pri enaki vsebnosti bakra manj kositra.

Vzorci so bili izdelani iz valjanih palic Ø 30 mm. Vse palice so bile po valjanju mehko žarjene. Po izdelavi so bili vzorci topotno obdelani, in sicer kaljeni v olju iz 840 °C in popuščani 2 uri na 490 °C.

Napravljene so bile preiskave mikrostrukturi, morfološke prelomov, določene so bile: trdnost v poboljšanem stanju, raztezek, kontrakcija, žilavost, vrtilno-upogibna trajna trdnost ter prekaljivost po Jominy metodi.

Tabela 1:

Vzorec	Št. šarže	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Cu %	Sn %
1	26221	0,55	1,54	1,03	0,012	0,014	0,10	0,16	0,010
2	15682	0,58	1,63	1,01	0,010	0,015	0,14	0,25	0,012
3	26213	0,59	1,67	0,90	0,009	0,015	0,12	0,32	0,012
4	26230	0,56	1,62	1,01	0,013	0,014	0,12	0,33	0,022

tent increases from 0.16 % up to 0.32 % Cu at constant tin content 0.012 % Sn. The tin content of fourth steel was 0.022 % Sn. Since its copper content was the same as that of the third steel the influence of increased tin content can be sorted out by comparison.

Samples were prepared from rolled and subsequently annealed Ø 30 mm bars. All samples were heat treated i. e., quenched in oil at 840 °C and tempered for 2 hours at 490 °C.

The investigation comprised determination of the microstructure and morphology of fracture, and measurement of the strength in quenched and tempered state, elongation, contraction, toughness, bending fatigue strength at alternate loading and hardenability according to Jominy method.

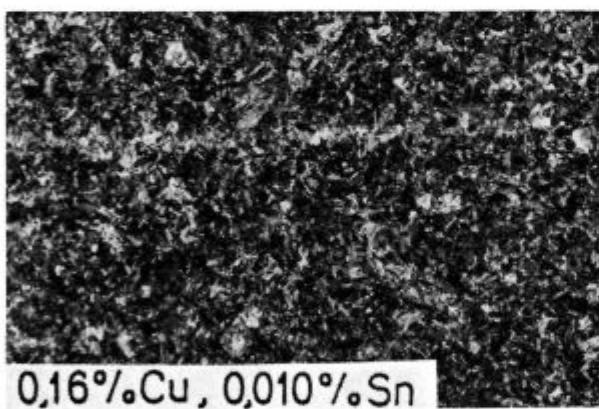
Table 1:

Sample	Heat. Nr.	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Ni	% Cu	% Sn
1	26221	0.55	1.54	1.03	0.012	0.014	0.10	0.16	0.010
2	15682	0.58	1.63	1.01	0.010	0.015	0.14	0.25	0.012
3	26213	0.59	1.67	0.90	0.009	0.015	0.12	0.32	0.012
4	26230	0.56	1.62	1.01	0.013	0.014	0.12	0.33	0.022

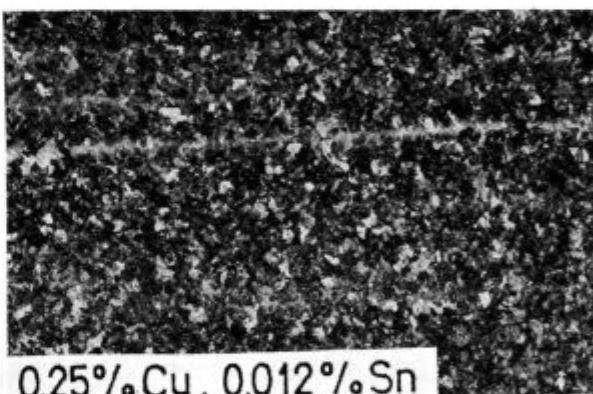
3. RESULTS

3.1 Microstructure

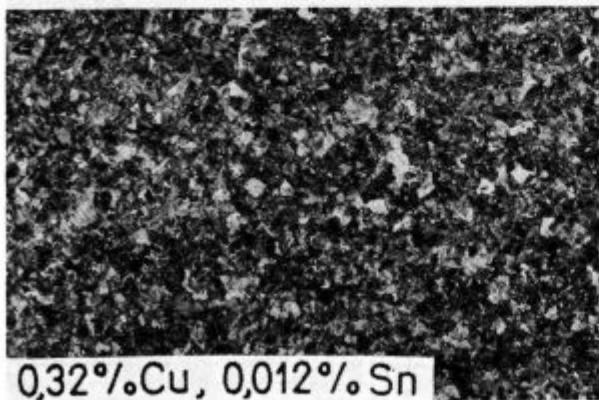
The microstructure after normalizing was a fine grained perlite with ferritic net. Partial decarburization was observed on sample surface. Grain size of sample



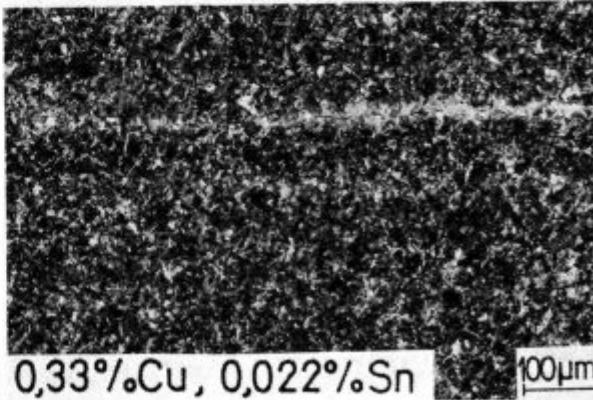
0,16% Cu, 0,010% Sn



0,25% Cu, 0,012% Sn

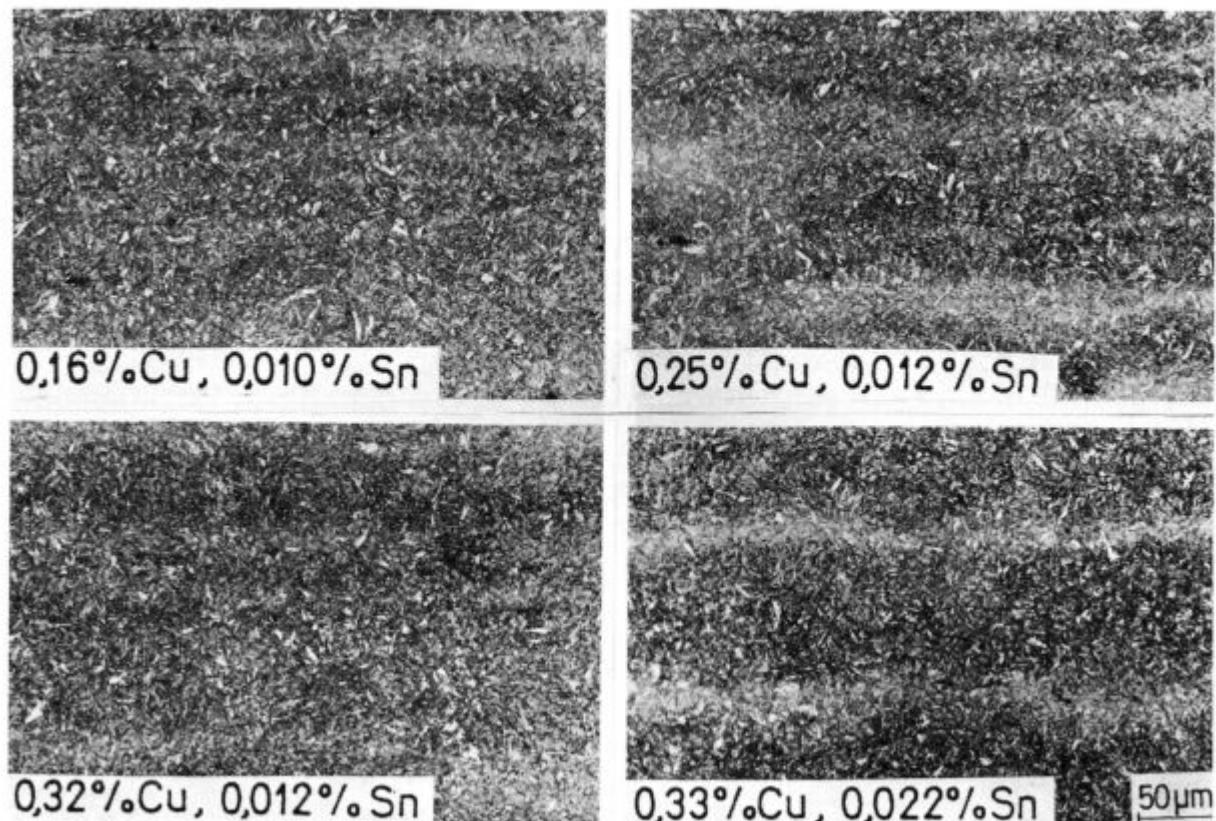


0,32% Cu, 0,012% Sn



Slika 1:
Mikrostruktura jekel v normaliziranem stanju

Fig. 1:
Microstructure in normalized state



Slika 2:
Mikrostruktura jekel v poboljšanem stanju

Fig. 2:
Microstructure in quenched and tempered state

3. REZULTATI

3.1. Mikrostruktura vzorcev

Mikrostruktura vzorcev po normalizaciji je drobnozrnata, perlita s feritno mrežo, pri vseh je na površini opazno delno razogljičenje. Pri vzorcih 1, 2 in 3 so zrna enaka, pri vzorcu 4 pa so drobnejša (**slika 1**).

Mikrostruktura vzorcev po poboljšanju je martenitna. Posamezne svetlejše proge, ki se vlečejo v smeri valjanja, predstavljajo izceje, opaziti pa je tudi razpotegnjene sulfidne vključke (**slika 2**).

3.2. Mikro morfologija prelomov

Prelome vzorcev v poboljšanem stanju smo pregledali na rasterskem mikroskopu. Kot je razvidno s posnetkov (**slike 3 in 4**), se na prelomnih površinah prepletajo žilava in krhka področja.

Detalji pri večji povečavi pokažejo, da je največji delez krhke interkristalne površine pri vzorcu, ki ima 0.32 % Cu in 0.012 % Sn (**slika 4**).

Krhkost je tem izrazitejša, čim več je v jeklu bakra. Ni jasno, ali gre za kako obliko reverzibilne popustne krhkosti, povezane s fosforjem, kositrom ali drugimi elementi, ali za nereverzibilno krhkost, povezano z vplivom bakra na tvorbo popustnih karbidov, ali pa celo za izločanje bakra iz prenasocene raztopine v feritu. To bo predmet nadaljnih raziskav.

Po razjasnitvi narave krhkosti bo mogoče dopolniti predpis za topotno obdelavo, kar bo ob enakih drugih lastnostih jeklu zagotovilo tudi večjo žilavost.

Nr. 1, 2 and 3 was the same whereas finer grain size was observed in sample Nr. 4. (**Fig. 1**)

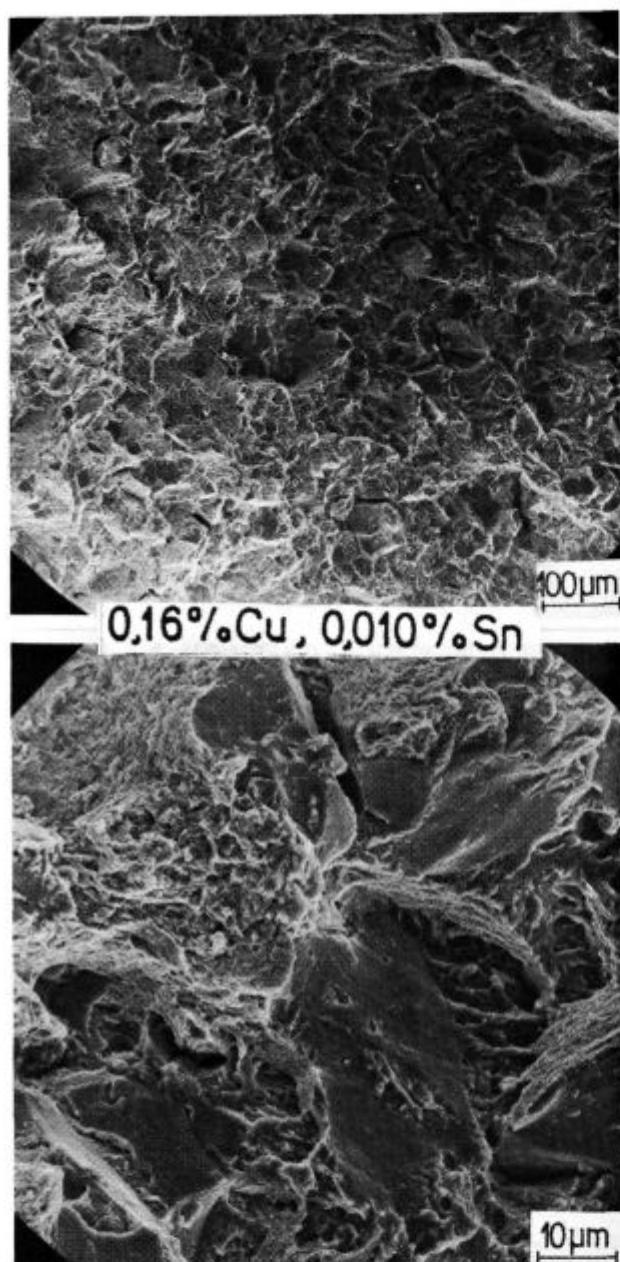
Microstructure after quenching and tempering was martensitic. Particular lighter strips in rolling direction represent precipitates. Elongated sulphide inclusions can also be observed (**Fig. 2**).

3.2 Micro Morphology of Fracture Surface

Raster microscope was used to investigate fracture surface of heat treated samples. As seen from **fig. 3 and 4** fracture surface is composed of interwoven ductile and brittle areas. Details at higher magnification (**fig. 4**) show the highest amount of intercrystalline brittle fracture in the sample with 0.32 % Cu and 0.012 % Sn.

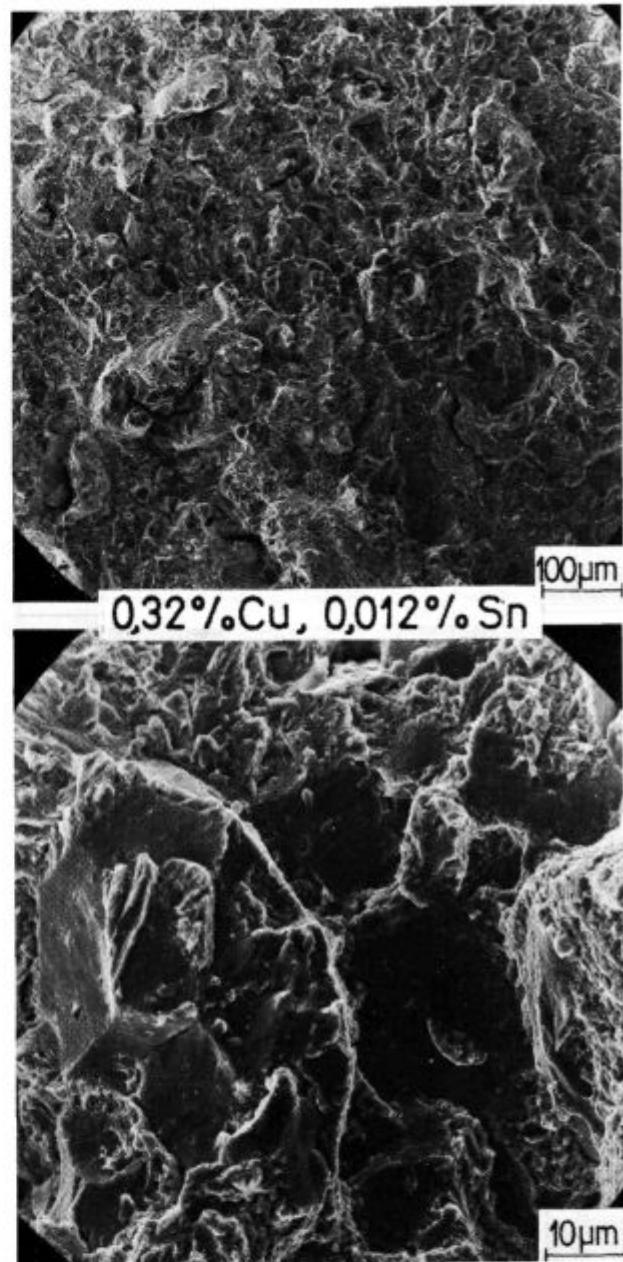
The higher the copper content is the more expressive is the embrittlement. It is not clear whether the observed embrittlement is a sort of reversible tempering embrittlement associated with phosphorus, tin or other elements, or is it irreversible embrittlement associated with the influence of copper on the precipitation of carbides during tempering. It may even be attributed to the precipitation of copper from its supersaturated solution in ferrite. This problem will be the aim of further investigation.

After the reliable explanation of the nature of observed embrittlement is made the corresponding supplement of heat treatment specification will be made which will result in higher toughness of this steel at the same level of other properties.



Slika 3:
Preлом jekla v poboljšanem stanju

*Fig. 3:
Fracture surface of quenched and tempered steel*



Slika 4:
Preлом jekla v poboljšanem stanju

*Fig. 4:
Fracture surface of quenched and tempered steel*

3.3. Mehanske lastnosti

Iz mehko žarjenih palic Ø30 mm s sestavo, ki je dana v tabeli 1, so bili izdelani vzorci za natezni preizkus. Vsi vzorci so bili poboljšani. Povprečje treh meritev je dalo rezultate, ki so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2:

Vzorec	Trdnost R _m (N/mm ²)	Raztežek A (%)	Kontrakcija Z (%)
1	1296	10	27
2	1315	11	31
3	1376	10	26
4	1361	10	26

3.3 Mechanical Properties

Samples for tensile test were made from annealed Ø 30 mm bars the composition of which is given in Table 1. All samples were heat treated as already mentioned. Results obtained as mean of three measurements are given in Table 2.

Table 2:

Sample	Strength R _m (N/mm ²)	Elongation A (%)	Contraction Z (%)
1	1296	10	27
2	1315	11	31
3	1476	10	26
4	1361	10	26

Pri povečanju vsebnosti bakra od 0,16 % na 0,32 % se poveča natezna trdnost od 1296 N/mm² na 1376 N/mm², pri povečanju vsebnosti kositra od 0,012 % na 0,022 % pri 0,33 % Cu se malo zmanjša natezna trdnost od 1376 N/mm² na 1361 N/mm². To je nepomembno, vendar pa je lahko odraz spremenjene kaljivosti zaradi kositra.

Naraščanje vsebnosti bakra se ne odraža na raztezu, saj je ta pri vseh vzorcih praktično enak. Tudi pri kontrakciji ni velikih razlik. Vse dobljene vrednosti so v okviru predpisanih za jeklo Č.2133 (trdnost R_m med 1270 N/mm² in 1470 N/mm² ter raztezek A_{min} ≥ 6 %).

Poleg raztržnih preizkusov je bil napravljen tudi preizkus žilavosti DVM pri 20°C, izmerjena strižna trdnost v normaliziranem stanju in trdota v poboljšanem stanju. Rezultati meritev so prikazani v tabeli 3. Podatki v tabeli 3 kažejo, da žilavost pada z naraščanjem vsebnosti bakra. Žilavost prvih dveh jekel je ravno na meji, ki predstavlja prehod žilavega preloma v krhki (27 J), kar se odraža tudi na morfološki prelomov, kot smo že omenili.

Tabela 3:

Vzorec	Žilavost DVM (J)	Strižna trdnost (N/mm ²)	Trdota (HRc)
1	26	781	35
2	25	842	42
3	15	862	42
4	19	812	41

Velika razlika žilavosti je med jeklom 3 in jeklom 4, ki pa se ne odraža niti v trdnosti niti v raztezku.

Zaradi nizke žilavosti obstaja nevarnost povečanja zarezne občutljivosti takega jekla in s tem možnost poškodb, posebno pri nižjih temperaturah.

Podobno kot natezna trdnost se z večanjem vsebnosti bakra povečuje tudi strižna trdnost v normaliziranem stanju od 781 N/mm² pri 0,16 % Cu na 862 N/mm² pri 0,32 % Cu. Primerjava jekel 3 in 4 pokaže, da je strižna trdnost pri enaki količini bakra nižja pri vzorcu z višjo vsebnostjo kositra, manjša pa je tudi trdota. Tudi to je verjetno v zvezi z vplivom kositra na kaljivost.

Za uporabne lastnosti vzmeti je pomembno tudi obnašanje materiala pri dinamičnih obremenitvah. Najpogosteje se za te namene uporablja vrtilno-upogibni trajni preizkus, s katerim dobimo dopustno obremenitev materiala, da zdrži nad 4,5 milijona izmeničnih obremenitev. Trajno trdnost smo določili z vrtilno-upogibnim preizkوسom s po 15 vzorci od vsake vrste jekla. Uporabljena je bila metoda stopnic, kjer se izmenično spreminja nivo obremenitev navzgor in navzdol. Vzorci so bili pod izmenično obremenitvijo do 4,5 milijona vrtljajev.

Iz dobljenih vrednosti je bila izračunana trdnost σ_{uv}, raztros S ter razmerje σ_{uv}/R_m. Vsi ti podatki so v tabeli 4. Diagrami z vrstanimi nivoji obremenitev so prikazani na sliki 5.

Dobljene rezultate je težko komentirati, ker ni na voljo primerjalnih podatkov oziroma normalne vrednosti za trajno trdnost te vrste jekla niso poznane.

Tabela 4:

Vzorec	σ _{uv} vrtilno upog. trd. (N/mm ²)	Raztros S (N/mm ²)	Razmerje σ _{uv} /R _m
1	384	6,6	0,30
2	391	9,3	0,30
3	368	6,8	0,27
4	387	3,1	0,28

Increase in copper content from 0,16 % Cu to 0,32 % Cu resulted in the rise of tensile strength from 1296 N/mm² to 1376 N/mm². Increase in tin content from 0,012 % Sn to 0,022 % Sn at 0,33 % Cu caused a slight decrease in tensile strength from 1376 N/mm² to 1361 N/mm². It is not significant however, it might be a result from a change in hardenability caused by tin.

The rise in copper content had no influence on elongation which was practically the same for all samples. Only slight difference in contraction was observed. All obtained values were within specified range for Č.2133 grade (strength R_m between 1270 N/mm² and 1470 N/mm², and elongation A_{min} ≥ 6 %).

Beside tensile strength DVM toughness at 20°C, shear strength in normalized state and hardness in quenched and tempered state were also measured. The results can be seen in Table 3. The data shows that toughness decreases with the rise in copper content. The toughness of the first two steels was just on the limit (27 J) of the ductile-to-brittle transformation which reflected also on the morphology of fracture surface as mentioned previously.

Tabela 3:

Sample	Toughness DVM (J)	Shear strength (N/mm ²)	Hardness (HRc)
1	26	781	35
2	25	842	42
3	15	862	42
4	19	812	41

Big difference observed in toughness of steel Nr. 3 and Nr. 4 is reflected neither on strength nor elongation.

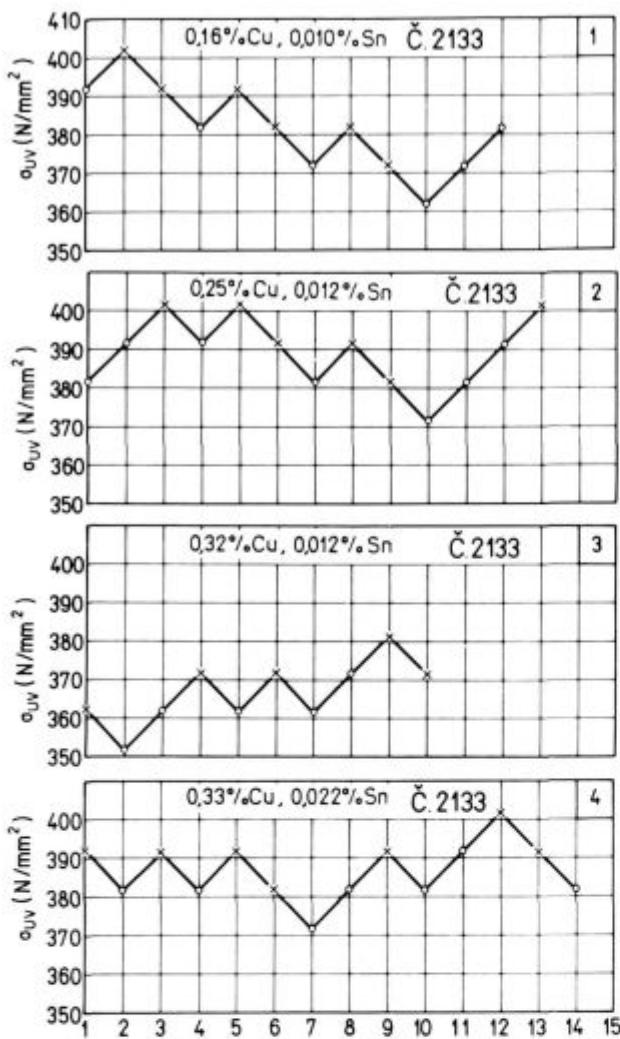
Due to low toughness there is a danger of a rise in notch sensitivity of such steel which can result in the breakage of spring especially at lower temperatures.

Similarly as tensile strength the shear strength in normalized state also increases from 781 N/mm² at 0,16 % Cu to 862 N/mm² at 0,32 % Cu. The comparison of steel Nr. 3 with steel Nr. 4 reveals that the shear strength at the same copper content was lower at higher tin content. The same holds for hardness. This is probably also an influence of tin on hardenability. The behavior of material at dynamic loading is also important for service spring properties. The most frequently used test for determination of the dynamic alternate load the material can bear for more than 4,5 millions of cycles is known as rotating bar bending fatigue test. The dynamic fatigue test was performed on 15 samples of each steel. The level of alternate load was changed stepwise up to 4,5 million of revolutions.

The results obtained were used to calculate fatigue strength σ_{uv}, standard deviation S and σ_{uv}/R_m ratio which are given in Table 4. Diagrams with marked alternate load levels are seen in Fig. 5. No comment is given on the results due to the lack of reference data. So-called normal values for fatigue strength for this kind of steel are not known. It can be seen that there were no significant differences in fatigue strength since it was

Tabela 4:

Sample	σ _{uv} Fatigue strength (N/mm ²)	Stand. dev. S (N/mm ²)	Ratio σ _{uv} /R _m
1	384	6,6	0,30
2	391	9,3	0,30
3	368	6,8	0,27
4	387	3,1	0,28



Slika 5:

Vrtilno-upogibna trdnost jekel po 4,5 milijona vrtljajev. Oznake: X - zdržala, 0 - zlom, 1-15 predstavlja posamezne vzorce

Fig. 5:

Fatigue strength after 4.5 million cycles. X — unbroken specimen, 0 — failure. 1—15 nr. of particular specimen

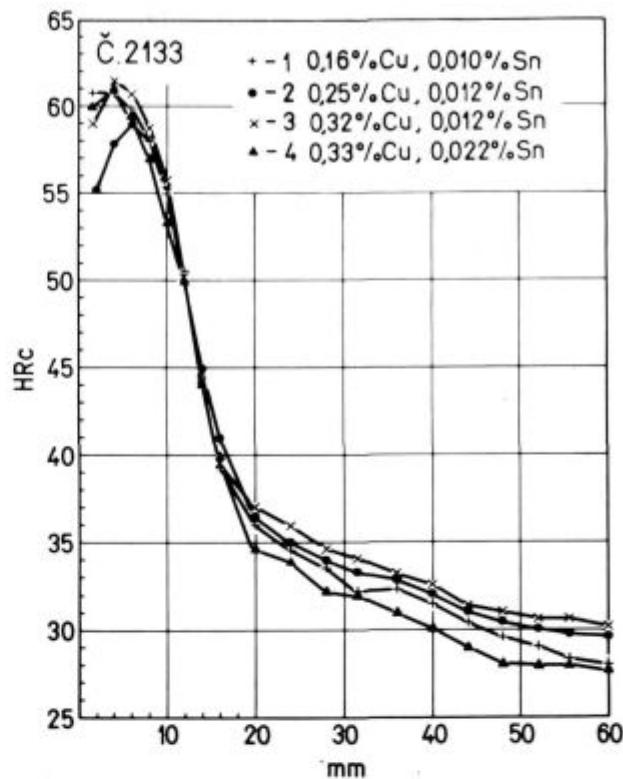
Iz izračunanih vrednosti se vidi, da so razlike majhne. Trajna trdnost jekla z 0,16 % Cu in 0,010 % Sn je praktično identična vrednosti pri jeklu z 0,33 % Cu in 0,022 % Sn.

Velja torej, da v danem območju koncentracij, oligo-elementa baker in kositer nista škodljiva za trajno trdnost.

3.4. Kaljivost in prekaljivost

V literaturi⁴ zasledimo podatke o vplivu posameznih elementov na prekaljivost. Baker, nikel in silicij povečujejo prekaljivost jekla. Za kositer ni zaslediti podatkov, razen nekaterih naših izkušenj, ki kažejo, da kositer zmanjšuje prekaljivost silicijevega vzmetnega jekla².

Jominy profili trdote na sliki 6 kažejo, da so razlike v poteku trdote med vzorci majhne. Kljub temu se opazi, da se z naraščajočo vsebnostjo bakra prekaljivost povečuje. Opazen je tudi učinek povečanja vsebnosti kositra pri 0,33 % Cu. Prekaljivost se z narastkom kositra od 0,012 % na 0,022 % poslabša. Trdota vzorca z 0,33 % Cu

Slika 6:
Prekaljivost jekel po Jominy-uFig. 6:
Hardenability as Determined by Jominy test

practically the same for steel with 0.16 % Cu and 0.010 % Sn as for steel with 0.33 % Cu and 0.022 % Sn. Hence it can be stated that within the concentration range used copper and tin have no harmful influence on fatigue strength.

3.4 Hardenability and Jominy test.

The influence of particular elements on hardenability are known from literature⁴. Copper, nickel and silicon increase the hardenability of steel. There is no available data regarding the influence of tin except for certain our experience² according to which tin decreases the hardenability of silicon spring steel. Jominy curves in Fig. 6 show only slight difference in hardness of different samples. However, it can be noted that increase in copper content increases hardenability. The effect of increased tin content at 0.33 % Cu can also be noted. The hardenability decreases with increase in tin content from 0.012 % Sn to 0.022 % Sn. In 20 mm distance from quenched end the hardness of steel with 0.33 % Cu and 0.022 % Sn was 34.5 HRC i. e., the same as in 28 mm distance for steel with 0.012 % Sn and the same copper content.

5. CONCLUSIONS

Based on the investigation carried out on four industrial spring steel of Č. 2133 type the following conclusions may be drawn:

— Increased content of copper up to 0.33 % Cu and tin up to 0.022 % Sn have no deleterious effect on the initial workability and mechanical properties which remain within prescribed range. The upper limit 0.25 % Cu of

in 0,022 % Sn je pri oddaljenosti 20 mm od čela 34,5 HRc, kar je enako trdoti na oddaljenosti 28 mm od čela pri vzorcu z enakim bakrom in 0,012 % Sn.

5. ZAKLJUČKI

Na podlagi raziskav na štirih industrijskih jeklih za vzmeti, vrste Č.2133, lahko postavimo naslednje zaključke:

— Povečana vsebnost oligoelementov do 0,33 % Cu in do 0,022 % Sn ne vpliva na poslabšanje začetne plastičnosti in ne poslabša mehanskih lastnosti, ki ostanejo v okviru predpisanih. Dosedanjo najvišjo dovoljeno vsebnost 0,25 % Cu v vzmetnem jeklu Č.2133 bi lahko povisili vsaj na 0,33 % Cu ali celo višje.

— Baker povečuje prekaljivost, kositer pa jo zmanjšuje, vendar v preiskovanem razponu koncentracij te razlike niso velike.

— Relativno gledano, med preiskovanimi jekli ni pomembnih razlik v trajni trdnosti, zato velja, da baker do 0,33 % in kositer do 0,022 % ne vplivata škodljivo na trajno trdnost.

copper content in Č.2133 spring steel can be raised at least to 0.33 % Cu or even higher.

— Copper increases while tin decreases the hardenability, however the influence is small within the concentration range investigated.

— There is no significant difference in fatigue strength between the four samples hence it can be concluded that copper up to 0.33 % Cu and tin up to 0.022 % Sn have no harmful influence on the fatigue strength.

LITERATURA/REFERENCE

1. M. Torkar, J. Žvokelj, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: Predelovalna sposobnost in fizikalne lastnosti nizko legiranega vzmetnega jekla z dodatkom bakra, Poročilo MI, št. 83-035 Ljubljana, 1983
2. M. Torkar, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: Vpliv bakra na lastnosti vzmetnih jekel II. del, Poročilo MI, št. 84-040, Ljubljana 1984
3. M. Torkar, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: Vpliv bakra na lastnosti vzmetnih jekel III. del, Poročilo MI, št. 85-028, Ljubljana 1985
4. C. A. Siebert, D. V. Doane, D. H. Breen: The Hardenability of Steels, ASM Metals Park Ohio, 1977
1. M. Torkar, J. Žvokelj, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: Workability and physical properties of low alloyed spring steel with copper addition, Internal report of MI Nr. 83-035, Ljubljana, 1983.
2. M. Torkar, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: The influence of copper on the properties of spring steel Part II, Internal report of MI Nr. 84-040, Ljubljana, 1984.
3. M. Torkar, F. Vodopivec, F. Kaučič, F. Haller: The influence of copper on the properties of spring steel, Part III, Internal report of MI Nr. 85-028, Ljubljana, 1985.
4. C. A. Siebert, D. V. Doane, D. H. Breen: The Hardenability of Steels, ASM Metaks Park Ohio, 1977.