微量金属元素を添加した高強度黄銅合金の組織構造と力学特性*

渥美春彦^{*1}, 今井久志^{*2}, 李樹豊^{*3}
上坂美治^{*4}, 小島明倫^{*4}, 近藤勝義^{*2}Microstructure and Mechanical Properties of
High Strength Brass Alloy with Some ElementsHaruhiko ATSUMI^{*5}, Hisashi IMAI, Shufeng LI,
Yoshiharu KOUSAKA, Akimichi KOJIMA and Katsuyoshi KONDOH^{*5} Graduate School of Engineering, Osaka University,
11-1 Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka, 567-0047 Japan

The purpose of this research is the development of a high strength α - β brass (Cu-40 Zn) with additions of elements of small solid solubility in brass. Cu-40 Zn with 0.6 mass% Tin (Sn) and various contents of Chromium (Cr) and Iron (Fe) were prepared by casting (Cu-40 Zn-CrFeSn). The yield strength (YS) and ultimate tensile strength (UTS) of cast Cu-40 Zn-CrFeSn has 190 MPa and 400 MPa. Furthermore, the YS and UTS of extruded Cu-40 Zn-CrFeSn was 300 MPa and 600 MPa, 23% and 36% higher than that of extruded binary Cu-40 Zn alloy. Vickers micro hardness of 158 Hv was higher than that of extruded Cu-40 Zn alloy (131 Hv). In addition, the elongation of extruded Cu-40 Zn-CrFeSn was 35%. The strengthening mechanisms of these alloys were considered as follows; one was a solid solution strengthening of Cr, Fe and Sn additives which were identified by TEM-EDS and SEM-EDS. The other was increasing of the area ratio of β -phase in Cu-40 Zn-CrFeSn, compared to that of Cu-40 Zn.

Key Words: Copper Alloy, Brass, Hot Extrusion, Plastic Working, Hardness, Tensile Properties

1. 緒 言

黄銅合金は優れた耐食性、熱・電気伝導性、加工性を有していることから、配管、ヒートシンクやリードフレームとして利用される。高力黄銅は1-3mass%程度のアルミニウム、マンガンや鉄などを添加し、 α - β 相への固溶強化、硬質 β 相の増加による高強度化がなされており、耐腐食性も必要とされる船舶用推進器などに使用される^{1,2)}。しかしながら、添加元素量の増加による高強度化に伴い、脆性な金属間化合物が多く生成し、延性や加工性は著しく低下する^{3,4)}。本研究では、鑄造法によりクロム(Cr)、鉄(Fe)、およびスズ(Sn)を微量添加した α - β 二相の高強度黄銅合金を開発した。添加元素量を1mass%以下の微量とすることにより、金属

間化合物の生成を抑制し、延性や加工性の低下を防ぐことが可能である。既存研究より、CrとFeはCuに対する固溶限が小さく、Cuにそれぞれ1mass%程度添加した合金は時効硬化型合金に分類される^{5,7)}。他方、SnはCuに対する固溶限が大きく、黄銅合金の耐食性と強度の向上、および湯流れを改善する⁸⁾。これらCr、Fe、Sn元素を同時に微量添加した黄銅合金の鑄造材およびその熱間押出加工材の組織構造と力学特性の調査結果に基づき、その強化機構を検討した。

2. 試料と実験方法

Cu-40mass%Znの α - β 二相黄銅合金に0.6mass%のSnおよび種々の量のCr、Feを添加した五元系黄銅合金(Cu-40mass%Zn-CrFeSn)を鑄造法により三種類作製した(Castと呼称する)。各試料の元素分析結果を表1に示す。鑄造材より旋盤加工にて $\phi 41$ mmのピレットを二つ切り出した。一方のピレットは、鑄造材における力学特性を調査するため、緻密化により微細な収縮巣などの鑄造欠陥を除去した。鑄造材の緻密化にはZnの蒸発を防ぐため、真空放電プラズマ焼結装置(SPS-1030S:シンテックス製)を用い、0.33K/secの昇

* 原稿受付 2010年5月27日。

^{*1} 学生員, 大阪大学大学院工学研究科(〒567-0047 茨木市美穂が丘11-1)。^{*2} 正員, 大阪大学接合科学研究所。^{*3} 大阪大学接合科学研究所。^{*4} 正員, サンエツ金属(株)(〒939-1315 砺波市太田1892)。

E-mail: atsumi-h@jwri.osaka-u.ac.jp

Table 1 Chemical compositions of cast ingots (mass%).

Materials	Sn	Pb	P	S	Zn	Ni	Fe	Al	Cr	Cu
Cast1	-0.001	-0.005	0.005	0.004	38.4	-0.004	0.003	-0.005	-	Bal.
Cast2	0.66	-0.005	0.007	-0.003	40.31	-0.004	0.51	-0.005	0.73	Bal.
Cast3	0.64	-0.005	0.005	0.004	40.44	-0.004	0.33	-0.005	0.49	Bal.
Cast4	0.59	-0.005	0.008	-0.003	40.86	-0.004	0.22	-0.005	0.34	Bal.

温速度で 1073K まで加熱し、30MPa、1.8ksec 加圧の後、に炉冷した。さらに加熱・加圧を施したビレットをマッフル炉(KDF S-70 : デンケン製)を用いて大気雰囲気にて 923K、1.8ksec 保持した後、冷却速度 0.06K/sec で焼鈍した試料を準備した(H.T. cast と呼称する)。もう一方のビレットは、マッフル炉で Ar 雰囲気にて昇温速度 0.33K/sec で、923K まで加熱後、180sec 保持し、直ちに熱間押出加工を施した。押出加工条件として、押出速度 3mm/sec、押出比 37、コンテナ・ダイス温度 673K を用い、 ϕ 7mm の丸棒を得た(Ext と呼称する)。

また α 、 β 相の面積比率の変化と固溶強化の二つの高強度化因子の寄与率を定量的に調査するため、押出材から長さ 50mm の試料を採取し熱処理を施した。具体的には、二元系、五元系黄銅合金押出材(Ext1-4)に対してマッフル炉にて大気雰囲気で 1073K、1.8ksec 保持した後、一旦、室温に冷却し押出加工時に導入されたひずみを除去した。さらに二元系黄銅合金は 773K から 1073K まで 50K 毎に、熱処理後に続く水焼入れを行った試料と、水焼入れを施さずひずみの除去だけ行った試料の 8 種類を作製した(H.T. ext1 と呼称する)。他方、五元系黄銅合金に関しては、高温で β 相単相に変態することから、773K と 1073K の水焼入れを行い、同様に 3 種類の試料を作製した(H.T. ext2-4 と呼称する)。

得られた試料に対して X 線回折装置(XRD-6100 : 島津製作所製)、光学顕微鏡(BX-51P : OLYMPUS 製)、SEM-EDS(JSM-6500F : 日本電子製)および TEM-EDS(H-800B : HITACHI 製)による組織構造解析を行った。緻密化した鑄造材および押出材の機械的性質に関しては、各試料より引張試験片(平行部長さ : 15mm)を採取し、ひずみ速度 5×10^{-4} /sec で引張試験(AUTOGRAPH AG-X : 島津製作所製)および、微小部硬度計(HMV-2T : 島津製作所製)を用いて硬度測定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 鑄造材の組織構造 二元系および五元系黄銅合金鑄造材(Cast1-4)の光学顕微鏡観察写真と画像解析により得られた α 、 β 相の面積比率(α/β)を図 1 に示す。全ての試料において α 、 β 相が明瞭に観察されるとともに、Cast2-4 では数 μ m ~ 50 μ m 程度の金属間化合物(Intermetallic Compounds, IMC)が存在する。Cast1 は α 相が主なマトリックス構成相であるのに対して、

Cast2-4 では β 相が主な構成相である。表 1 に示したように本研究で使用する鑄造材は Zn 添加量を 40mass% に設定しており、Cr、Fe、Sn の添加により Cu に対する Zn の割合が相対的に増加する。そのため、Cast2-4 では生成する β 相の量が Cast1 と比較して多くなる。

Cr と Fe の添加量が異なる Cast2-4 において α 相、 β 相および IMC において形状の違いは見られないが、Cr と Fe の添加量が最も小さい Cast4 では粗大な IMC の存在量が他材料と比較して少ない。図 2 に各鑄造材の X 線回折結果を示す。Cast1 では α 相のピーク強度が高いのに対して、Cast2-4 では β 相のピーク強度が高く、各試料の α 、 β 相の存在量比は光学顕微鏡による組織観察結果と相関を持つ。他方、同図の XRD 結果より Cast2-4 の 44.5° 付近に Cast1 では検出されないピークが確認できる。同定の結果、1.36Cr0.52Fe のピーク(44.548°)であると考えられる。また Cast3、4 の 44.5° 付近のピークは Cast2 のピークと比べて約 0.1° 低角側にシフトしている。

Fig.1 Optical microstructures and area ratio of α - β phase (α/β) of cast ingots; Cast1 (a), Cast2 (b), Cast3 (c) and Cast4 (d)

Fig.2 X-ray diffraction patterns of cast Cu-40mass%Zn brass alloy without additions (Cast1) and with various contents of Cr, Fe and Sn (Cast2-4).

次に、SEM-EDS による各相の点分析(N = 12)を行った結果の平均値を表2に示す。Cast2-4において α 、 β 相共にCr, Fe, Snが検出されており、いずれの元素もマトリックスに固溶していると考えられる。Snにおいては、 α 相と比較して β 相への固溶量が増加しており、 α 相:0.2mass%, β 相:0.9mass%であった。他方、Cast1においても、 α 、 β 相からわずかにCr, Fe, Snが0.06mass%程度検出されており、SEM-EDSにおいて0.1~1.0mass%の微量元素を分析する場合、誤差が含まれる事に留意しなければならない。他方、50 μ m程度の粗大なIMCは、Cast2においてCr_{1.36}Fe_{0.52}の組成に近い分析結果であり、XRD結果で得られた44.5°付近のピークはCr-Fe IMCに相当するといえる。一方で、Cast3とCast4では、Cast2と比較してFeに対するCrの比率が10mass%程度高く、前述したXRD結果でのピークシフトが生じた原因と考えられる。

3.2 鋳造材の力学特性 Cast1-4に緻密化処理を施した試料H.T. cast1-4の α 相、 β 相の面積比率および硬度(15点測定の平均値)と、以下の式(1)に示す複合則から得られるマトリックスの平均硬度を図3に示す。

$$A(\alpha) \times H(\alpha) + A(\beta) \times H(\beta) = \text{Matrix hardness} \quad (1)$$

$A(\alpha, \beta)$: Area ratio of α, β -phase (%)

$H(\alpha, \beta)$: Vickers micro hardness of α, β -phase / Hv 0.025

Cr, Feの添加量に関係なくH.T. cast2-4の α 、 β 相の硬度は、H.T. cast1と比較して12%、19%増加した。またEDS分析より緻密化処理前のCast2-4とほぼ同様、 α 相中に0.09mass%Cr, 0.21mass%Fe, 0.18mass%Sn, β 相中に0.07mass%Cr, 0.15mass%Fe, 0.77mass%Snが検出されており、 α 相と β 相の硬度増加の要因として、Cr, Fe, Snによる固溶強化が考えられる。さらに、H.T. cast1と比較して、 β 相の比率が高い材料であるため、

Table 2 EDS point analysis results on α -phase, β -phase and coarse IMC in cast Cu-40mass%Zn brass alloys (Cast1-4).

Materials	Phase	Elements (mass%)				
		Cu	Zn	Cr	Fe	Sn
Cast1	α	63.95	35.87	0.06	0.07	0.06
	β	56.39	43.40	0.04	0.08	0.10
Cast2	α	63.47	35.99	0.10	0.21	0.23
	β	56.30	42.48	0.09	0.17	0.96
	IMC	2.84	2.27	64.53	30.20	0.16
Cast3	α	66.37	33.07	0.07	0.28	0.21
	β	59.77	39.05	0.05	0.17	0.96
	IMC	1.64	1.04	77.46	19.66	0.19
Cast4	α	63.81	35.74	0.10	0.23	0.13
	β	56.52	42.53	0.06	0.13	0.76
	IMC	3.22	2.44	77.33	16.91	0.10

式(1)の複合則より求められるマトリックス硬度は29%高くなった。他方、50 μ m程度の粗大なCr-Fe IMCの硬さは、すべての試料で約400Hvとなり、マトリックスと比較して硬質な相である。次に、H.T. cast1-4材の引張試験結果を図4に示す。H.T. cast2-4の耐力値、最大応力値は共に、H.T. cast1と比較して増加傾向を示し、H.T. cast2-4の耐力値はH.T. cast1(99MPa)と比較して約90%向上した。伸び値はH.T. cast2-4でばらつきがあり、CrとFeの添加量が最も多いH.T. cast2で平均13%であった。一方、Cr, Feの添加量が最も少ないH.T. cast4では伸び値44%を示した。H.T. cast2-4において、引張試験片の破断面をSEM-EDSを用いて分析すると、破断面の一部に数十 μ m程度の脆性破面が観察され、CrとFeの濃化が見られた。脆性破面は図1で示した粗大なCr-Fe IMCの破壊面であり、CrとFe添加量が多いH.T. cast2では脆性破面が多く観察され、延性を低下させた要因であると考えられる。これに対して、H.T. cast4の破断面においては、脆性破面は少なく、粗大なCr-Fe IMCが少ないことから、延性の低下が抑制されたと考えられる。他方、耐力値の増加に関しては、前述のマトリックス硬度と相関が見られることから① β 相比率の増加、②Cr, Fe, Sn添加元素による固溶強化と考えられる。

Fig.3 Vickers micro hardness of α -phase, β -phase and $\alpha+\beta$ matrix in compacted cast materials (H.T. cast1-4).

Fig.4 Tensile properties of compacted cast materials (H.T. cast1-4).

Fig.5 Optical microstructures and area ratio of α - β phase (α/β) of extruded material; Ext1 (a), Ext2 (b), Ext3 (c) and Ext4 (d)

Fig.6 TEM image (a), selected area diffraction pattern (b) and TEM-EDS results (c) on transversal cross-section of extrusion direction of α -phase in Ext2 material.

3・3 押出加工材の組織構造 熱間押出加工材 Ext1~4 の断面組織観察結果と α 、 β 相の面積比率 (α/β) を図 5 に示す。Ext1 では押出加工により、 α 相と β 相は押出方向に延伸した形状である。一方、Ext2~4 では β 相のみ押出方向に延伸しており、 α 相は粒状である。これは、熱間押出加工における予加熱 923K、180sec 保持により、二元系黄銅合金では α - β 二相組織であるの対して、五元系黄銅合金は β 相単体に相変態したことで、押出加工後の冷却により β 相から数 μm 程度の微細な α 相が密に核生成した⁹⁾ことが原因と考えられる。他方、Cr-Fe IMC は押出方向に沿って連続して存在しており、粗大な化合物は押出加工により破壊・分断されたと考えられる。また、押出材の SEM-EDS と XRD による組織構造解析の結果、 α 相と β 相における Cr、Fe、Sn 添加元素の固溶量および Cr-Fe IMC 組成に押出加工前後での変化は見られなかった。次に、試料 Ext2 について TEM-EDS による内部組織解析結果を図 6、7 に示す。試料は押出方向に垂直に切断した面であり、数 μm の粒状相と、網目状に腐食された相の二相が観

Fig.7 TEM image (a), selected area diffraction pattern (b) and TEM-EDS results (c) on transversal cross-section of extrusion direction of β -phase in Ext2 material.

察された。図 6 (a) に示した粒状相の回折パターン (b) を解析した結果、格子定数 $a = 3.756\text{\AA}$ 、電子線入射方向 $[001]$ の fcc 構造の α 相であると考えられる。また図 7 (a) に示した網目状相の回折パターン (b) から、格子定数 $a = 2.930\text{\AA}$ 、電子線入射方向 $[-111]$ の bcc 構造の β 相であると考えられる。また β 相の回折パターンには回折スポットを結ぶ線状のストリークが観察された。これらは電子線入射方向に垂直、つまり $[2-1-1]$ 方向の多数の積層欠陥もしくは双晶の存在を示しており^{10, 11)}、熱間押出加工により導入されたひずみによるものと考えられる。一方、 α 相には β 相で見られるストリークは確認できず、前述したように α 相は熱間押出加工後に核生成することから、押出加工過程で導入される積層欠陥もしくは双晶は、 α 相内部には少ないと考えられる。他方、図 6、7 (c) に示したそれぞれの相に関する TEM-EDS の分析結果より、鑄造材と同様に α 相と β 相共に Cr、Fe、Sn の元素が検出された。

3・4 押出加工材の力学特性 熱間押出加工材において微小部硬度の測定を行った。図5に示した組織写真より押出加工材の組織は微細であり、 α 相と β 相を区別して硬度測定を行うことが困難なため、エッチングを施さずに鏡面仕上げの状態で、金属間化合物を避けてマトリックスの硬度を測定した。二元系黄銅合金押出材 Ext1 のマトリックス平均硬度は 131(±11)Hv と求められ、鑄造材 Cast1 の値(114Hv)と比較して約 15%向上した。この要因として、 β 相比率の増加と押出加工時のひずみの導入が挙げられる。一方、五元系黄銅合金押出材 Ext2~4 に関しては、添加元素量の大小に関わらず、平均 154~158Hv の硬さを保持する。それぞれの鑄造材硬さと比較すると、約 6%の向上となった。五元系黄銅合金押出材と鑄造材の α/β 値は共に 0.5 前後と同程度であることから、押出材の硬度増加の主要因として、押出加工によるひずみの導入が考えられる。次に、Ext1~4 の引張試験結果を図8に示す。Ext2~4 では平均して耐力値が 300MPa、最大引張応力が 599MPa となり、図4に示した鑄造材(H.T. cast2~4)の引張試験結果と比較して、耐力、最大引張強さはそれぞれ 58%、49%向上した。また、鑄造材に比べて伸びのばらつきが改善され、全ての試験片で伸び値 30%以上を保持した。これは、図5に示した押出材組織において、 α 相、 β 相および Cr-Fe IMC が押出加工により均一な微細組織に変化したためと考えられる。他方、Ext1(YS : 244MPa, UTS : 467MPa)と比較して Ext2~4 は平均して耐力の平均値が 23%増加、最大応力は 28%増加した。耐力値の増加に関しては鑄造材と同様の強化機構が考えられる。

Fig.8 Tensile properties of extruded cast Cu-40mass%Zn brass alloy without additions (Ext1) and with various contents of Cr, Fe and Sn (Ext2~4).

3・5 高強度化因子の寄与率 前節の結果より、五元系黄銅合金は二元系黄銅合金と比較して高強度特性を有しており、組織構造解析の結果、その高強度化の要因として、① α 相と β 相の面積比率(α/β)の変化、②Cr, Fe, Sn の微量固溶の二点が考えられる。そこで、上述の強化機構に関して、押出材に対して熱処理を施し、ひずみを除去した後、 α 相と β 相の面積比率を変化させた試料 H.T.ext1~4 を調査した。H.T.ext1~4 における α 相と β 相の硬度測定結果を表3に示す。ここで、800℃において水焼入れを行った試料のマトリックスは β 相単相であるため、 β 相のみの硬度を示す。H.T.ext1 の硬度の平均値は α 相 : 98(±4) Hv, β 相 : 149(±6) Hv であり、他方、H.T.ext2~4 は平均で α 相 : 108(±1) Hv, β 相 : 170(±1) Hv と求められ、熱処理温度の違いによる硬度のばらつきは小さい。また H.T. ext2~4 の α 相と β 相に対して、SEM-EDS による点分析を行った結果、微量の Cr, Fe, Sn の固溶元素が検出された。それぞれの熱処理材において固溶元素は平均して Cr, Fe がそれぞれ 0.12mass%, 0.25mass%, また Sn に関しては α 相中に 0.24mass%, β 相中に 0.85mass%検出されたことから、熱処理材 H.T.ext2~4 における α 相と β 相は、微量の Cr, Fe, Sn 元素によって、鑄造材および押出材と同様に固溶強化がなされていると考えられる。よって、同熱処理材における α 相と β 相の面積比率の変化と耐力値の関係を調査し、上述した五元系黄銅合金における二つの高強度化因子の寄与率を求めた。熱処理材の α - β 相マトリックス面積比率(α/β)と耐力値の関係を図9に示す。二元系、五元系熱処理材において、マトリックス中の β 相面積比率の増加(α/β 値の減少)に伴い耐力値が増加することが分かる。二元系、五元系黄銅合金の α/β 値による耐力値の変化は

$$YS_{Cu-40Zn} = -73(\alpha/\beta) + 235 \quad (\text{MPa})$$

$$YS_{Cu-40Zn-CrFeSn} = -88(\alpha/\beta) + 265 \quad (\text{MPa})$$

として記述できる。上記2式の差が α 、 β 相に固溶した微量の Cr, Fe, Sn 元素による固溶強化であると考えられる。よって、黄銅合金に微量の Cr, Fe, Sn 元素を添加することによって得られる固溶強化幅 ΔYS は以下の式として求められる。

$$\Delta YS = YS_{Cu-40Zn-CrFeSn} - YS_{Cu-40Zn} = 30 - 15(\alpha/\beta) \quad (\text{MPa})$$

固溶による耐力値の増加幅は α/β 値の増加、つまり、 α 相面積率の増加に伴い減少することが分かる。これは表3の硬度測定結果からも分かるように、 α 相と比較して、 β 相において、Cr, Fe, Sn の微量固溶元素による硬化率が高いことに起因すると考えられる。

Table 3 Vickers micro hardness of α -phase and β -phase in the heat-treated materials (H.T. ext1~4) /Hv

		800°CW.Q.	800°CAN	800°CAN + 750°CW.Q.	800°CAN + 700°CW.Q.	800°CAN + 650°CW.Q.	800°CAN + 600°CW.Q.	800°CAN + 550°CW.Q.	800°CAN + 500°CW.Q.
H.T. ext1	α	-	93	98	102	91	98	103	99
	β	159	145	146	152	142	145	153	152
H.T. ext2	α	-	107						111
	β	171	169						170
H.T. ext3	α	-	107						107
	β	172	171						168
H.T. ext4	α	-	109						108
	β	171	167						167

Fig.9 Relationship between α/β area ratio and yield stress of Cu-40Zn and Cu-40Zn-CrFeSn (H.T. ext1~4).

4. 結 語

Cr, Fe, Sn 元素を微量添加した α - β 二相黄銅合金の組織構造解析, および力学特性を調査し, 微量添加元素による黄銅合金の強化機構について検討した結果, 以下の知見を得た。

(1) 五元系黄銅合金鑄造材は, β 相を主とした α - β 二相マトリックスと Cr-Fe IMC から構成された。また α 相と β 相には Cr, Fe, Sn の微量固溶元素が存在し, それぞれ固溶することにより硬度は 12%, 19% 増加した。また引張試験において耐力値 190MPa を示すが, 晶出した数十 μ m 程度の粗大な Cr-Fe IMC により伸び値は 13~70% とばらつきを有した。

(2) 五元系黄銅合金鑄造材の押出加工材は耐力値 300MPa, 最大応力値 599MPa, 伸び値 30% 以上を保持し, 高強度・高延性を示した。粗大な Cr-Fe IMC は押出加工で生じる塑性流動により押出方向に配向し, また破壊・分断して微細に分散することで, 鑄造材と比較して伸びのばらつきが減少した。

(3) 組織構造解析, 力学特性の調査によって, 五元系黄銅合金の強化機構として① α/β 値の変化, ② Cr, Fe, Sn の微量固溶の二点が考えられる。五元系黄銅合金の α 相と β 相の面積比率の変化による耐力値の増加幅は,

$$YS_{\text{Cu-40Zn-CrFeSn}} = -88(\alpha/\beta) + 265 \quad (\text{MPa})$$

と求められた。また Cr, Fe, Sn 元素添加による固溶強化幅 ΔYS は

$$\Delta YS = YS_{\text{Cu-40Zn-CrFeSn}} - YS_{\text{Cu-40Zn}} = 30 - 15(\alpha/\beta) \quad (\text{MPa})$$

と記述できることを明らかにした。

謝 辞

本研究における, 供試材の作製には日本アトマイズ加工株式会社に協力を仰いだ。TEM 観察に関しては, 大阪大学超高压電子顕微鏡センターの協力によるものである。関係各位に対し, ここに謝意を表する。

文 献

- (1) H. Mindivan, H. Çimenoglu, E.S. Kayali, Microstructures and wear properties of brass synchroniser rings, *Wear* 254 (2003), pp.532-537.
- (2) S.M. Sayed, E.A. Ashour, G.I. Youssef, Effect of sulfide ions on the corrosion behaviour of Al-brass and Cu₄₀Ni alloys in salt water, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003), pp.825-834.
- (3) G. Mauvoisin, O. Bartier, R. El Abdi, A. Nayebi, Influence of material properties on the drilling thrust to hardness ratio, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 43 (2003), pp.825-832.
- (4) C. Vilarinho, J.P. Davim, D. Soares, F. Castro, J. Barbosa, Influence of the chemical composition on the machinability of brasses, *Journal of Materials Processing Technology* 170 (2005), pp.441-447.
- (5) X. Wang, J. Zhao, J. He, Investigation on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed Cu-Cr alloys, *Materials Science and Engineering A* 460-461 (2007), pp.69-76.
- (6) K. Kobayashi, R. Ozaki, T. Etoh, Effect of dispersive precipitation particles on work hardening of Cu-Fe alloy, *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-Base Materials and Technologies*, 36 (1997), pp.175-181.
- (7) D. Lu, J. Wang, W. Zeng, Y. Liu, L. Lu, B. Sun, Study on high-strength and high-conductivity Cu-Fe-P alloys, *Materials Science and Engineering A* 421 (2006), pp.254-259.
- (8) C. Vilarinho, D. Soares, F. Castro, Contribution to the knowledge of the Cu-Sn-Zn system for compositions close to brass alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004), pp.61-165.
- (9) C. Mapelli, R. Venturini, Dependence of the mechanical properties of an α/β brass on the microstructural features induced by hot extrusion, *Scripta Materialia* 54 (2006), pp.1169-1173.
- (10) M. Han, M. Han, J.C. Bennett, M.A. Ghargouri, J. Chen, C.V. Hyatt, Understanding modulated twin transition at the atomic level, *Acta Materialia* 55 (2007), pp.1731-1740.
- (11) J. W. SEO, D. Schryvers, TEM investigation of the microstructure and defects of CuZr martensite. PART I: morphology and twin systems, *Acta Materialia* Vol. 46, No. 4 (1998), pp.1165-1175.