International Scientific Conference 20 UNITECH 26

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
19-21 November 2026
GABROVO

ПОДХОДИ ЗА ПОВЪРХНОСТНА МОДИФИКАЦИЯ НА ДВУФАЗНИ ОЛОВНИ МЕСИНГИ

Петя Пенчева Пенева[1]

[1]Център за компетентност „Интелигентни мехатронни, еко- и енергоспестяващи системи и технологии, Технически университет – Габрово, 5300 Габрово, България
**Кореспондиращ автор: ppeneva@tugab.bg*

APPROACHES FOR SURFACE MODIFICATION OF TWO-PHASE LEAD BRASSES

Petya Pencheva Peneva[1]

[1] Center of Competence "Smart Mechatronic, Eco-and Energy-Saving Systems and Technologies", Technical University of Gabrovo, 5300 Gabrovo, Bulgaria
**Corresponding author: ppeneva@tugab.bg*

Abstract
Two-phase lead brasses of the type (α+β'+Pb) are among the most widely used copper alloys in modern mechanical engineering. This report presents a review and analysis of the crystal structure, phase transformations in the Cu-Zn system, as well as the specific role of lead as an alloying element on the technological and mechanical properties of alloys of this type. The possibility of plastic deformation (cold or hot) in these alloys is examined in detail. Due to the limited bulk plasticity and the presence of lead inclusions that act as stress concentrators, emphasis is placed on surface plastic deformation (SPD) methods. The technological advantages of SPD by diamond burnishing with sliding contact friction and SPD by toroidal roller with rolling contact friction, which provide a modified surface layer with a beneficial effect on the operational behavior, are considered. In conclusion, the main industrial applications of these alloys as antifriction and structural elements are outlined.

Keywords: two-phase lead-alloyed brass, surface plastic deformation, diamond burnishing, roughness, microhardness, wear resistance

ВЪВЕДЕНИЕ

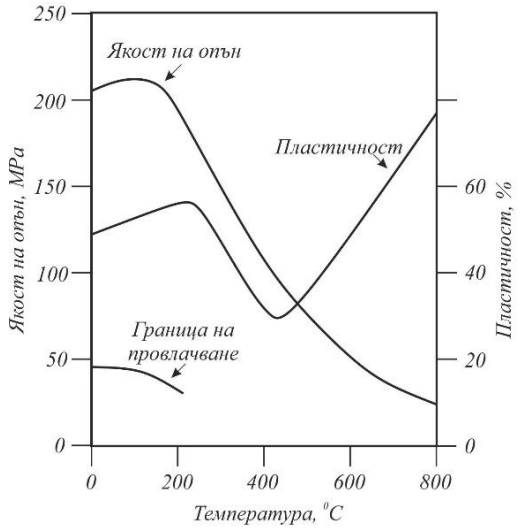
Медта (Cu) и нейните сплави заемат фундаментално място в съвременното материалознание, металургия и машиностроене. Като неполиморфен метал със стенноцентрирана кубична (СЦК) кристална решетка, чистата мед се отличава с изключително висока електро- и топлопроводимост, висока пластичност и добра корозионна устойчивост [1]. Въпреки тези отлични физични свойства, медта в лято състояние се характеризира със сравнително ниски якостни показатели (якост на опън след леене от около 160 MPa) (Фиг. 1), което ограничава прякото ѝ използване в натоварени конструкционни елементи [2].

За да се отговори на изискванията на индустрията за компоненти с повишена якост, твърдост, износоустойчивост и технологичност, в практиката се прилага легиране на медта с различни сплавни елементи [3]. В зависимост от основния сплавен елемент, медните сплави се разделят в следните групи: месинги, бронзи, медно-никелови сплави и високояки медни сплави (фиг. 2).

За нуждите на съвременното машиностроене, уредостроене, електрониката и строителството се използват сплави на медта, чиято обработваемост и експлоатационно поведение се определят от два основни фактора: кристалната структура и влияние на специфичните легиращи

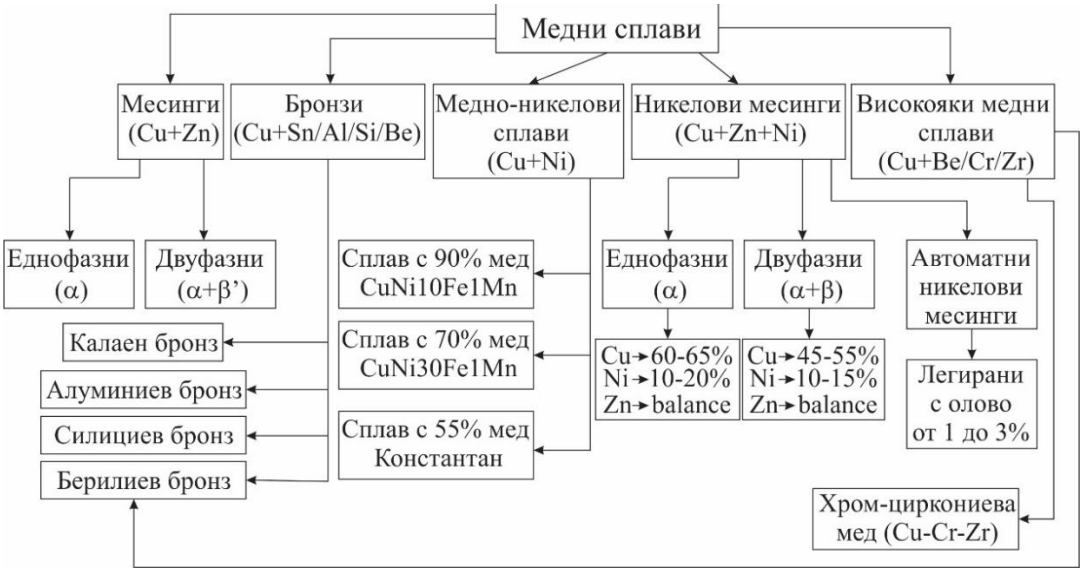
Print ISSN: 1313-230X, Online ISSN: 3033-1404

елементи [3]. Информация относно вида на кристалната структура, легиращите елементи, механичните характеристики и приложението на видовете медни сплави е систематизирана в таблица 1.



Фиг. 1 *Механични свойства на чиста мед*

Разнообразието от структури в семейството на медните сплави от силно пластични еднофазни структури до твърди и устойчиви на износване двуфазни структури, предлага решения за различни приложения. Критичен фактор за икономическата ефективност на дадено производство е технологичността на сплавта при механична обработка. Чистата мед и класическите еднофазни структури се отличават с висока пластичност, която обаче е сериозен недостатък при механична обработка. При рязане сплавта става лепкава, като се завлича по режещия ръб на инструмента, оформяйки дълга и непрекъсната стружка. Това води до прегряване на повърхността, следствие на което се понижава качеството на обработваната повърхност, съпроводено с по-бързо износване на режещия инструмент. За да се реши този проблем в металургията се използва целенасочено легиране. Пример за това са оловните месинги, познати като автоматни месинги. Чрез контролирано въвеждане на олово в медната матрица се променя изцяло поведението на сплавта при рязане [4].



Фиг. 2 *Видове медни сплави*

Месингът е материал, използван за широк спектър от продукти, като обков и дръжки за врати, електротехнически изделия, санитарна арматура, електрически кабели, електрически компоненти, топлообменници, хидравлични и пневматични елементи, абразиви и автомобилни части [5-8]. За Германия и Северна Италия, където се произвеждат много от гореспоменатите продукти, обемът на преработка се оценява на приблизително *500 000 – 600 000* тона месинг годишно [7]. Особен интерес представляват оловните месинги, чийто представител е *CuZn39Pb3.* Тази месингова сплав е една от най-широко използваните сплави за механична обработка, като притежава индекс на обработваемост 100% и отговаря на изискванията на директивите RoHS II [9] и REACH [10]. В този аспект интерес представляват подходите за модифициране на свойствата на оловните месинги с цел подобряване на експлоатационното им поведение.

Таблица 1 *Структура, обработваемост и приложение на медните сплави*

Вид медна сплав	Структура	Легиращи елементи	Якост	Пластичност	Механична обработваемост	Индустриално приложение
Еднофазен месинг	Еднофазна (α)	Цинк (под 35%)	Ниска до умерена	Изключително висока в студено състояние	Ниска	Гилзи за патрони, радиатори, детайли чрез щамповане.
Двуфазен месинг	Двуфазна (α+β)	Цинк (35–45%)	Умерена до висока	Ограничена на студено; Много добра в горещо състояние	Умерена	Архитектурни профили, ковани фитинги, кранове.
Оловен месинг *(Автоматен месинг)*	Двуфазна или Еднофазна	Цинк + Олово (1–3%)	Умерена	Ниска (оловото предизвиква крехкост при деформация)	Максимална	Прецизни детайли за часовници, болтове, гайки, щуцери.
Медно-никелова сплав	Еднофазна (пълен твърд разтвор)	Никел (5–30%)	Умерена към висока	Отлична на студено и горещо	Ниска	Монети, тръбопроводи за морска вода, топлообменници.
Никелов месинг	Основно Еднофазна (α)	Цинк (15–30%) + Никел (10–30%)	Висока	Много добра на студено (пружиниращи свойства)	Умерена до ниска (ако не е легиран с олово)	Прибори за хранене, медицински инструменти, релета.
Никелов месинг легиран с олово	Еднофазна или Двуфазна	Цинк + Никел + Олово (1–2%)	Висока	Ниска	Много висока (комбинира здравината на никела с обработваемостта на оловото)	Секретни ключове за брави, фини зъбни колела за апаратура.
Класически бронз	Двуфазна (след термообработка)	Калай или Алуминий	Висока	Ниска (крехък за коване, обработва се чрез леене)	Умерена	Втулки, плъзгащи лагери, зъбни колела, статуи.
Високояка Берилиева мед	Двуфазна (след дисперсионно втвърдяване)	Берилий (0.5–2%) + Кобалт	Изключително висока (до 1400 MPa)	Отлична *преди* термообработка; Нулева *след* нея	Умерена в меко състояние; Трудна след закаляване	Искробезопасни инструменти, космически пружини, самолетни шасита.
Високояка проводяща мед *(напр. CuCrZr)*	Многофазна (микропримеси)	Хром + Цирконий (под 1%)	Висока (устойчива до 450°C)	Добра	Умерена	Електроди за точково заваряване, кристализатори за стомана.

Настоящият доклад има за цел да направи детайлен преглед на двуфазните оловни месинги, като разгледа фазовите трансформации, ролята на оловото върху микроструктурата, подходите за модифициране на свойствата, както и основните области на приложение в индустрията.

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Обща характеристика на месингите

Месингите представляват сплави на медна основа, при които основният легиращ елемент е цинкът (*Zn*). Въвеждането на цинк променя не само цвета на сплавта (от розово-червен към жълт), но и оказва съществено влияние върху кристалната структура, механичните и корозионните характеристики [4]. Практическо приложение намират само месингите със съдържание на цинк до около 45–50%, тъй като при по-високи концентрации се образуват прекомерно крехки фази [4].

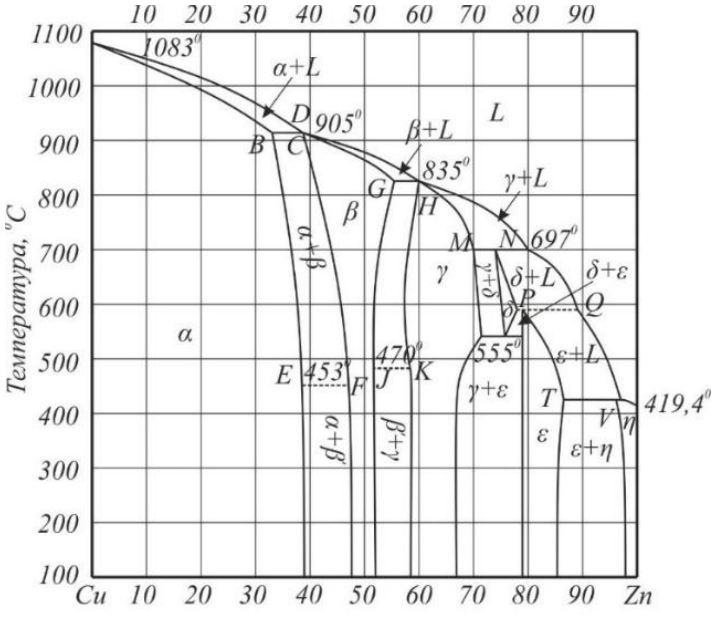
2. Кристална структура и фазови състояния в месингите

В зависимост от фазовия състав съгласно диаграмата на състоянието *Cu-Zn* (фиг. 3) месингите биват еднофазни (α) и двуфазни ($\alpha+\beta'$). Когато концентрацията на цинк надвишава ~39% (до около 45%), в структурата наред с пластичния α-твърд разтвор се появява и по-твърдата, подредена β'-фаза [4]. За постигане на висока производителност при механична обработка чрез рязане (струговане, фрезоване, пробиване на стругови автомати и CNC машини) към тези двуфазни месинги се добавя *Pb* в рамките на 1% до 3% [4].

В двойната система *Cu-Zn* при кристализация и охлаждане могат да се формират до 6 различни фази ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \eta$), показани на фиг. 3. В техническата практика решаващо значение имат следните фази:

α-фаза: Твърд разтвор на заместване на цинк в СЦК решетка на медта. Максималната разтворимост на *Zn* в α-фазата достига до 39% при температура 453 °C и намалява до около 33% при стайна температура. Тази фаза се отличава с висока пластичност, отлична способност за студена пластична деформация и висока устойчивост на корозия.

β-фаза / β'-фаза: Образува се при по-високо съдържание на цинк (над 36-39%). При висока температура съществува неподредена β-фаза с обемноцентрирана кубична (ОЦК) решетка, която притежава добра пластичност в горещо състояние. При охлаждане под 453-470 ^oC тя се трансформира в подредена β'-фаза, в която атомите на *Cu* и *Zn* заемат определени позиции, атомите на *Cu* заемат върховете на кубичната клетка, докато атомите на *Zn* заемат абсолютния център на куба, като за разлика от неподредената β-фаза, β'-фазата е твърда и крехка при стайна температура.

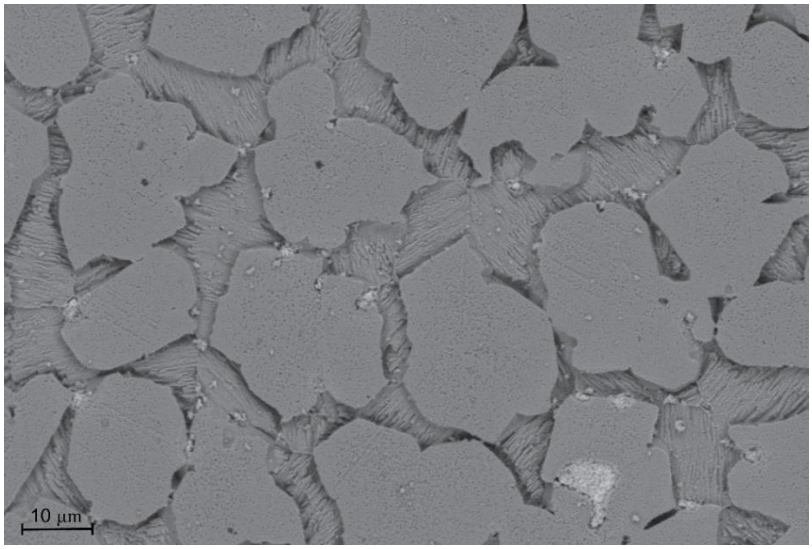


Фиг. 3 *Диаграма на състоянието на системата Cu-Zn*

γ-фаза: Появява се при съдържание на *Zn* над 45–50%. Притежава сложна кристална структура и изключителна крехкост, поради което сплави с наличие на *γ*-фаза са неприложими за конструкционни цели.

3. Особености на микро-структурата на двуфазните оловни месинги и влиянието им върху повърхностните свойства (α+β'+Pb)

Двуфазните оловни месинги (напр. от типа *CuZn39Pb3/CW614N*) съдържат приблизително 58–60% *Cu*, 37–40% *Zn* и 1–3% *Pb*. Матрицата им е хетерогенна и се състои от светли кристали на пластичния α-твърд разтвор и по-тъмни зърна или ивици от твърдата β'-фаза. Оловото е практически неразтворимо в твърдо състояние в медта и цинка. По време на кристализацията то се отделя като самостоятелна фаза под формата на фини, изолирани сферични (глобуларни) включения по границите на зърната или вътре в матрицата (фиг. 4). Поради ниската си точка на топене и липсата на разтворимост, оловните включения действат като концентратори на напрежение за лесно отчупване на стружката по време на струговане и фрезоване [4]. При рязане се образува къса, трошлива стружка, вместо дълга непрекъсната лента. Освен това стопеното олово намалява триенето между инструмента и детайла, действайки като вътрешно смазочно вещество и намалява износването на инструмента.



Фиг. 4 *СЕМ изображение на структура на двуфазен месинг легиран с олово CuZn39Pb3*

4. Подходи за модифициране на свойствата на двуфазни оловни месинги

4.1. Термична обработка

Термичните методи за обработка на двуфазни оловни месинги се използват когато целта е намаляване на вътрешните напрежения след механична обработка или подобряване на пластичността за последващо пластично деформиране. Те не са подходящи за подобряване на уморната дълготрайност или износоустойчивостта на двуфазни оловни месинги, тъй като оловото се уедрява по време на термообработката, като по този начин действа като концентратор на вътрешни напрежения. При отгряване общата твърдост на сплавта намалява поради рекристализацията на α-фазата. От гледна точка на износоустойчивост, при фрикционно нагряване оловото лесно омеква, което води до ускорено износване.

4.2. Химикотермична обработка

Стандартните химико-термични обработки (ХТО), като навъглеродяване, азотиране или бориране не са подходящи за използване при тези сплави, поради следните причини. Повечето дифузионни ХТО процеси протичат при температури

над 500 °C. Тъй като температурата на топене на оловото е 327 °C, всяко високотемпературно нагряване ще доведе до стопяване на оловото и неговото изтичане към повърхността, като това ще доведе до съществени дефекти в получената структура, както в сърцевината, така и в дифузионния слой. Друг съществен проблем е изключително ниската разтворимост на елементи като азот, въглерод или бор в медната матрица. Наличието на олово по границите на зърната допълнително затруднява процеса на дифузия, като води до образуване на неравномерни и прекъснати повърхностни слоеве, които лесно се откъсват по време на натоварване.

За да се избегнат тези проблеми се прилагат специализирани модерни алтернативи на ХТО, които протичат под точката на топене на оловото или се използва външно нанасяне на слоеве:

• **Нискотемпературно азотиране:** Провежда се в плазмена среда при температури под 300 °C. По този начин оловото остава твърдо, като на повърхността се образува изключително тънък нитриден слой, който повишава микротвърдостта, износоустойчивостта и уморната дълготрайност;

• **Лазерно легиране и химикотермично нанасяне на покрития:** Повърхността се обработва локално с лазерен лъч, като успоредно с нагряването се нанасят легиращи елементи като никел (Ni), хром (Cr) или силиций (Si). Поради високия температурен градиент (много високи скорости на нагряване и охлаждане), няма достатъчно за преразпределение на оловото в металната матрица, докато повърхността се модифицира в твърда и износоустойчива структура.

Процесите за ХТО осигуряват твърд, тънък и крехък повърхностен слой, но са относително скъпи, тъй като изискват много време и специализирано оборудване.

4.3. Студена обемна пластична деформация

За разлика от еднофазните α-месинги, двуфазните (α+β') месинги имат значително по-ниска пластичност при стайна температура поради наличието на крехката β'-фаза. При съдържание на цинк около 37% и минимално количество β'-фаза е възможна умерена студена деформация. При избора на технологичен метод за подобряване на експлоатационните характеристики на детайли, изработени от двуфазни оловни месинги (*CuZn39Pb3, CW614N*), трябва да се отчитат неговите структурни и металургични особености. Сплавта притежава отлична обработваемост чрез рязане, но се характеризира с ограничена пластичност при стайна температура, което прави използването на обемна студена деформация неефективно и рисковано. Прилагането на традиционни методи за обемно студено формоване върху *CuZn39Pb3* е технологично нецелесъобразно поради следните причини:

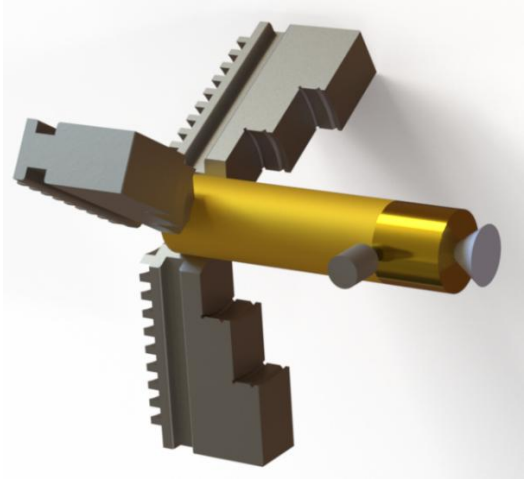
• **Двуфазна структура (α + β):** Поради високото съдържание на цинк (около 39%), в микроструктурата на сплавта освен пластичната α-фаза присъства и значително количество β'-фаза. При стайна температура β'-фазата е твърда и крехка, което силно ограничава способността на материала да понася големи обемни срязващи деформации без разрушаване;

• **Негативно влияние на оловните включвания (3% Pb):** Оловото е практически неразтворимо в медната матрица и съществува под формата на фини, изолирани микровключения. При обемна деформация като изтегляне или валцуване, тези свободни оловни капки действат като вътрешни концентратори на напрежение. Те инициират появата на микропукнатини и причинява разслояване на сплавта по границите на зърната.

4.4. Методи за ППД

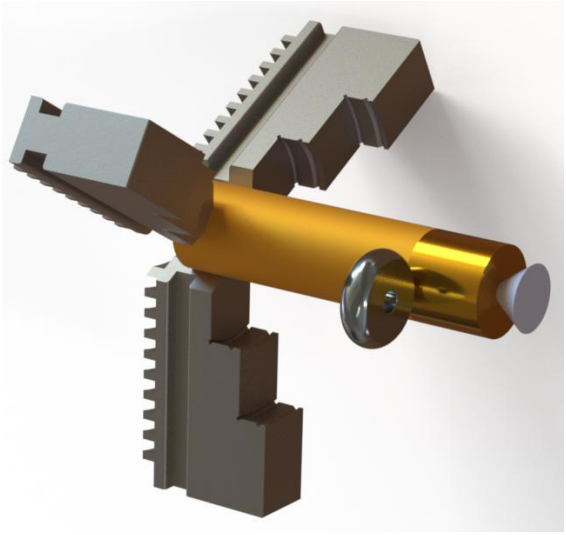
Тъй като двуфазните месинги имат ниска пластичност при стайна температура, студената пластична деформация е локализирана в повърхностните слоеве, реализирайки повърхностно пластично деформиране (ППД). ППД може да се реализира чрез следните методи:

● ***Диамантно заглаждане (ДЗ) (Diamond Burnishing)***: Това е най-ефективният метод за ППД на ротационни компоненти от месинги. Инструментът, представляващ деформиращ елемент от естествен или синтетичен диамант, се притиска към въртящия се детайл на струг или CNC обработващ център (Фиг. 5). Тъй като тангенциалният контакт между диамантният деформиращ накрайник и третираната повърхнина е триене при плъзгане ДЗ осигурява практически огледална грапавост в комбинация с деформационно уякчаване, въвеждане на полезни остатъчни напрежения на натиск и модифицирана микроструктура в повърхностния слой.



Фиг. 5 *Визуализация на ППД посредством диамантно заглаждане*

● ***ППД с тороидална ролка***: Реализира се с тороидален деформиращ елемент, изработени обичайно от волфрамово-кобалтова твърда сплав или високолегирана инструментална стомана при тангенциален контакт триене при търкаляне (Фиг. 6).



Фиг. 6 *Визуализация на ППД посредством тороидална ролка*

За разлика от обемната деформация, методите ДЗ и ППД с тороидална ролка са изключително подходящи за довършващо обработване на ротационни компоненти от двуфазни месинги, за които се изисква уякчен и модифициран повърхностен слой и запазване на обемните свойства в сърцевината. Тези методи оси-

гуряват ключови предимства за детайли, работещи в условия на гранично триене поради следното:

1) *Заглаждащ ефект, характеризиращ се с формиране на благоприятен платообразен профил на грапавостта* ППД не отнема материал, а пластично деформира върховете на микрограпавостите, формирани следствие предшестващата обработка чрез рязане. Острите върхове се заглаждат и се формират дълбоки долини, действащи като микрорезервоари, задържащи мажещото вещество и редуциращи триенето и износването. Намалената интегрална грапавост и заобленият профил предотвратяват твърдият контакт между микрограпавините при критично изтъняване на масления филм. В допълнение, микроскопичните вдлъбнатини около оловните включения на самата повърхност действат като микрорезервоари за задържане на смазващо вещество. Получената повърхностна текстура драстично подобрява трибологичното поведение в условията на гранично триене.

2) *Повърхностно уякчаване (strain hardening effect)* ППД пластифицира повърхностния слой, повишавайки микротвърдостта на повърхностните слоеве и индуцира полезни остатъчни напрежения на натиск. Това значително подобрява уморното поведение и износоустойчивостта на сплавта.

5. Промишлено и индустриално приложение

Балансът между отличната обработваемост чрез рязане и подобрените повърхностни характеристики след прилагане на методи за ППД определя широкия спектър от приложения на двуфазните оловни месинги (като CuZn39Pb3 /CW614N) в следните сектори:

1) *Точно уредостроене и машиностроене*: за изработване на зъбни колела, втулки, оси и триещи се детайли за часовникови механизми, измервателни уреди и оптични апарати. Прилагането на ППД върху тези елементи осигурява много ниска грапавост и благоприятен профил, минимизирайки триенето и вибрациите;

2) *Хидравлични и пневматични компоненти*: Плунжери, клапанни гнезда, стебла и фитинги, работещи в условия на гранично триене и високо налягане. Чрез ППД се постига ниска гракавост, повишена износоустойчивост и се индуцират полезни остатъчни напрежения на натиск, което удължава експлоатационния живот на компонентите;

3) *Автомобилна индустрия и електротехника*: Контактни елементи, куплунзи, щуцери и сензорни корпуси. ППД повишава повърхностната микротвърдост, предотвратявайки абразивно износване и умората на материала следствие вибрации при запазване на висока топлопроводимост и електропроводимост на сплавта;

4) *Санитарна арматура и спирателна арматура*: Корпуси и въртящи се детайли за сферични и смесителни кранове. ППД намалява задържането на котлен камък и корозионни продукти, като осигурява плавно движение на компонентите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящият доклад анализира спецификата на микроструктурата и механичното поведение на двуфазните оловни месинги, като разглежда детайлно възможностите за модифициране на повърхностния им слой с цел получаване на повишена износоустойчивост, подобрена уморна дълготрайност и минимална грапавост. На база на проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

Поради наличието на твърдата и крехка β'-фаза при стайна температура и наличието на оловото като самостоятелна фаза по границите на зърната, двуфазните оловни месинги са силно чувствителни към образуване на микро-пукнатини. Поради това обемната студена пластична деформация е неприложима. Стандартните термични и химико-термични обработки са с ограничен ефект или крият риск от изтичане на оловото при температури над 327 ^{o}C;

ППД е най-ефективният подход за модифициране на повърхностните слоеве на двуфазни оловни месинги поради следните ефекти: 1) заглаждащ ефект, осигуряващ получаване на огледална грапавост и благоприятна повърхностна текстура; 2) повърхностно уякчаване, осигуряващо повишаване на микро-твърдостта; 3) индуциране на полезни остатъчни напрежения на натиск;

Прилагането на ППД върху ротационни компоненти от двуфазни оловни месинги има значителен потенциал за подобряване на уморното и трибологичното им поведение в условията на гранично триене.

БЛАГОДАРНОСТИ: *Това изследване е финансирано от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОП „Научни изследвания, иновации и дигитализация за интелигентна трансформация“ 2021-2027 г., Проект № BG16RFPR002-1.014-0005 Център за компетентност„ "Интелигентни мехатронни, еко- и енергоспестяващи системи и технологии“*

ЛИТЕРАТУРА

[1] Konečná, Radomila, and Stanislava Fintová. "Copper and copper alloys: casting, classification and characteristic microstructures." Copper alloys-early applications and current performance-enhancing processes (2012).

[2] Okayasu, Mitsuhiro, Takuya Muranaga, and Ayana Endo. "Analysis of microstructural effects on mechanical properties of copper alloys." *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2.1 (2017): 128-139.

[3] Jha, Kumar, Devibala Balakumar, and Rajalingam Paluchamy. "EXPERIMENTAL ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER AND BRASS BASED ALLOYS." *International Journal of Automotive & Mechanical Engineering* 11 (2015): 2317.

[4] Wolfenden, A., & Wright, P. K. (1979). Role of lead in free-machining brass. Metals Technology, 6(1), 297–302. https://doi.org/10.1179/030716979803276697

[5] Vaxevanidis, N.M.; Fountas, N.A.; Koutsomichalis, A.; Kechagias, J.D. Experimental investigation of machinability parameters in turning of CuZn39Pb3 brass alloy. Procedia Struct. Integr. 2018, 10, 333–341.

[6] Fountas, N.; Koutsomichalis, A.; Kechagias, J.D.; Vaxevanidis, N.M. Multi–response optimization of CuZn39Pb3 brass alloy turning by implementing Grey Wolf algorithm. Fract. Struct. Integr. 2019, 50, 584–594.

[7] Karaman, A.; Marre, M. Forging of Zinc Alloys—A Feasibility Study. Eng. Proc. 2022, 26, 2.

[8] Jasper, S.; Subash, R.; Muthuneelakandan, K.; Vijayakumar, D.; Jhansi Ida, S. The Mechanical Properties of Brass Alloys: A Review. Eng. Proc. 2025, 93, 11.

[9] Consolidated Text: Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (Recast) (Text with EEA Relevance). Available online: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2011/65/2025-01-01

[10] A Regulation of the European Union, Adopted to Improve the Protection of Human Health and the Environment from the Risks That can be Posed by Chemicals, While Enhancing the Competitiveness of the EU Chemicals Industry. Available online: https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach