

الاعتبارات التقنية لترميم الكهروكيميائي في المنتجات المعدنية التاريخية

Technical considerations for Electrorestoration in historical metal products

أ.د / السيد أنور الملقى

أستاذ ورئيس قسم المنتجات المعدنية والحلي - كلية الفنون التطبيقية - جامعه بنها

Prof. Alsaïd Anwar

Professor and Head of the Department of Metal Products and Jewelry, Faculty of Applied Arts, Banha University

أ.د/ محمود إبراهيم حسن

استاذ متفرغ بقسم الآثار الإسلامية - كلية الآثار - جامعة القاهرة

Prof. Mahmoud Ibrahim

Professor, Department of Islamic Archeology - Faculty of Archeology - Cairo University

أ.د/ محمد العوامي محمد أحمد

أستاذ بقسم المنتجات المعدنية والحلي - كلية الفنون التطبيقية - جامعه بنها

Prof. Mohamad el-Awamy

Professor of the Department of Metal Products and Jewelry, Faculty of Applied Arts, Banha University

أ.م.د/ أميرة فؤاد أنور

أستاذ مساعد بقسم المنتجات المعدنية والحلي - كلية الفنون التطبيقية - جامعه بنها

DR. Amira Fouad

Asst. Professor of the Department of Metal Products and Jewelry, Faculty of Applied Arts, Banha University

م.م / سارة أشرف أحمد

مدرس مساعد بقسم المنتجات المعدنية والحلي - كلية الفنون التطبيقية - جامعه بنها

Assist. Lect. Sara Ashraf

Assistant Lecturer of the Department of Metal Products and Jewelry, Faculty of Applied Arts, Banha University

Sara.ibrahim@fapa.bu.edu.eg

ملخص البحث:

الترميم الكهروكيميائي هو تقنية لمعالجة المنتجات المعدنية التاريخية وإصلاح ما حدث بها من تشويه نتيجة لعوامل متعددة ولتحقيق ذلك تستخدم عمليات التشكيل الكهروكيميائي بالمعادن المختلفة سواء كانت ثمينة مثل الفضة والذهب وسبائكهم أو غير ثمينة مثل النحاس وسبائكه وذلك بالاستفادة من الخصائص الفريدة لهذه المعادن. ومن ثم فإن لعملية التآكل العديد من المشاكل والعيوب التي تحدث للمنتجات المعدنية التاريخية والتي قد تسبب تشويه واضح في المنتج.

ولذلك يوجد اعتبارات تقنية مؤثرة في جودة عملية الترميم الكهرو كيميائي وتتمثل في عدة عوامل مرتبطة بالتحكم الدقيق أثناء إجراء العملية ومنها التحكم في درجة حرارة المحلول وكثافة التيار وتركيز الأيونات المعدنية في المحلول أو الملمعات وغيرها من العوامل. حيث إن التقصير في الاهتمام بعوامل التحكم سوف يؤدي إلى نتائج غير مرغوبة في خواص الجزء الذي يتم ترميمه وخاصة الخواص الميكانيكية والكيميائية.

لذلك يعتمد نجاح عملية الترميم الكهروكيميائي على مدى دقة الاهتمام بهذه الاعتبارات التقنية ومن ثم الحصول على المواصفات الفنية المطلوبة في المواضيع التي يتم ترميمها.

مشكلة البحث:

الحاجة إلى تحديد اهم العوامل التقنية المختلفة المؤثرة في عملية الترميم الكهروكيميائي للمنتجات المعدنية التاريخية.

هدف البحث:

وضع منهجية علمية لتحديد اهم العوامل المؤثرة في الأنظمة الكهروكيميائية الكاثودية لترميم ومعالجة المنتجات المعدنية التاريخية من خلال إجراء الدراسة التحليلية ومعرفة أساليبها وأهم المحاليل المستخدمة فيها والوقوف على القيم الجمالية والاقتصادية والبيئية المضافة للمنتج.

فرضية البحث:

مفادها أن التحكم الدقيق في العوامل المختلفة لعملية الترميم الكهروكيميائي يحقق قدر كبير من الدقة في معالجة التشوهات الناتجة عن عوامل التآكل المتعددة في المنتجات المعدنية التاريخية.

المنهج البحث:

يتبع البحث المنهج الوصفي تحليلي.

الكلمات المفتاحية:

الترميم الكهروكيميائي، الترسيب الكهربي، التنقية، الملمعات

Abstract:

Electrochemical restoration is considered a technique dealing with the treating of historical metal products and the repairing of the distortion occurred in them because of multiple factors and to achieve this, electrochemical formation processes are used with different metals, whether they are precious such as silver and gold and their alloys or non-precious as copper and its alloys by taking advantage of the unique properties of these metals.

Hence, the corrosion process has many problems and defects effect on historical metal products, that may cause visible distortion in the product.

Therefore, there are technical considerations affecting the quality of the electrochemical restoration process, which are represented in several factors related to precise control during the procedure as controlling the temperature of the solution, current density, and the concentration of metal ions in the solution..... and other factors.

Where the failure to pay attention to the control factors will lead to undesirable results in the part properties that is being restored, especially the mechanical and chemical properties.

So, the success of the electrochemical restoration process depends on the accuracy of attention to these technical considerations, and then obtaining the required technical specifications in the places that are being restored.

Therefore, the success of the electrochemical restoration process depends on the accuracy of attention to these technical considerations, and then obtaining the required technical specifications in the places that are being restored.

research problem:

- the need to identify the most important different technical factors affecting the electrochemical restoration process of historical metal products.

research aim:

- is to develop a scientific methodology to determine the most important factors affecting the cathodic electrochemical systems for the restoration and treatment of historical mineral products by conducting the analytical study and knowing its methods and the most important solutions used in it and standing on the aesthetic, economic and environmental values added to the product.

Research Hypothesis:

That the precise control of the various parameters of the electrochemical restoration process achieves a great deal of accuracy in treating the deformations caused by the various corrosion agents in historical metal products.

Research Method:

The research follows the descriptive analytical method.

Keywords:

Electrochemical restoration, electrodeposition, Purification, polishes

1-مقدمة

تعتبر عملية الترميم بالترسيب الكهربائي احدى عمليات التصنيع بالإضافة للحام الأجزاء المعدنية المتآكلة أو الناقصة في المنتجات المعدنية التاريخية بسمك طبقات قد تصل إلى عدة ميكرو نات أو عدة مليمترات بتكلفة مناسبة وجودة عالية. الترميم الكهربائي هو عملية لتشكيل بعض أجزاء (مواضع التلف) في المنتجات المعدنية التاريخية عن طريق الترسيب الكهربائي لمعدن أو سبيكة على مكان محدد قد أثرت فيه العوامل المناخية بالتآكل. كما تعتبر عملية ترميم مثالية لتصنيع الأجزاء المعقدة في بعض النماذج التاريخية في مواضع يصعب الوصول إليها بالطرق التقليدية الأخرى مثل الفوهات الدقيقة والشقوق العميقة وغير ذلك. [8]

– ويمكن تعريف الترميم بالترسيب الكهربائي **Electrorestoration** كالآتي:

هو عملية تشكيل دقيقة بالإضافة للمنتجات المعدنية ثنائية وثلاثية الأبعاد بترسيب المعادن كهروكيميائي

2-لماذا الترميم بالترسيب الكهربائي Why Electrorestoration

تتمثل المزايا الرئيسية للترميم الكهربائي في إعادة شكل المنتج بدقة عالية بالإضافة إلى دقة ترميم مميزة. وبسبب العديد من المميزات، فقد كان اهتمام خاص للترميم الكهربائي كأسلوب تشكيل لمواضع محددة في المنتج التاريخي مفيد للغاية لترسيب طبقات معدنية عالية الدقة. في الواقع، تم إثبات أن الترميم الكهربائي وسيلة مهمة لتشكيل وترميم العديد من المنتجات ذات الأبعاد في نطاق مساحات دقيقة جدا. نظراً لأهمية ترميم المنتجات التاريخية بالإضافة والتي تحتاج إلى دقة عالية في تشكيل المواضع التالفة، فقد ثبت أن الترميم الكهربائي وسيلة قوية لتشكيل مواضع محددة في هذه المنتجات ذات الأبعاد الدقيقة.

كما أن الخصائص الفريدة لعملية الترميم الكهربائي، مقارنةً بعمليات ترميم المعادن الأخرى، قد تؤدي إلى عدد من المميزات الهامة جدًا، والتي لم تكن موجودة في أي من الأساليب التقليدية لترميم المنتجات المعدنية. [17]

لذلك من أهم أسباب استخدام الترميم الكهربائي للمنتجات المعدنية ما يلي: -

1-2 دقة عالية في الأبعاد

في عملية الترميم الكهربائي، تترسب ذرات المعدن مباشرة على سطح المعدن. ويترتب على ذلك أنه طالما أن الترسبات الكهربائية خالية من الإجهاد وبالتالي فإنها ستتبع أبعاد الجزء التالف بدقة. وهكذا، بمجرد الانتهاء من التشكيل بالأبعاد المطلوبة، يمكن ترميم الأشكال المختلفة التي لها نفس الأبعاد بدقة. لذلك فإن هذه التقنية مناسبة لترميم المواضع التي تتطلب الدقة في الشكل مثل بعض الأواني-الجلي والمجوهرات- المنحوتات المعدنية..... وغيرها

2-2 ترميم المنتجات معقدة الشكل

، يمكن استخدام الترميم الكهربائي لتشكيل مواضع ذات شكل معقد للغاية في عملية ذات مرحلة واحدة. قد تتطلب هذه المواضع لترميمها عمليات تشغيل متعددة مثل الضغط والتشغيل الآلي واللحام ليتم تصنيعها بواسطة تقنيات بديلة. [3]

3-2 ترميم المنتجات رقيقة السمك

نظرًا لأن عملية الترميم الكهربائي تبدأ بترسيب الطبقة الذرية الأولى، والتي يزداد سمكها تدريجيًا، فإنها تتمتع بمزايا طبيعية لتشكيل المساحات ذات الجدران الرقيقة. كما يتم استخدام هذا الأسلوب لتشكيل مجموعة متنوعة من رقائق معدنية وشبكات من السلك. كما تتمثل إحدى المميزات الهامة بشكل خاص للترميم الكهربائي في القدرة على ترميم أسطوانات رقيقة السمك بدون ظهور أي خط فاصل. تمثل المنتجات المعدنية ذات السمك البسيط الأكثر أهمية لاستخدام عملية الترميم الكهربائي.

4-2 استنساخ دقيق لتفاصيل السطح

في كثير من الحالات قد يكون الاستنساخ الدقيق لتفاصيل السطح أكثر أهمية من دقة أبعاد ترميم مواضع معينة في المنتج. والسبب نفسه الذي يمكن أن يتحقق فيه تفاوتات عالية في الأبعاد، كما يمكن أيضًا استخدام العملية لإعطاء درجة عالية من الدقة في إعادة إنتاج أو ترميم تفاصيل السطح. [8]

5-2 اختيار الخامات المعدنية الملائمة للترميم

المعادن التي يمكن اختيارها للترميم الكهربائي هي بطبيعة الحال تلك التي يمكن ترسيبها بالكهرباء بسهولة. ومن أشهر المعادن والسبائك التي يمكن ترسيبها في عمليات الترميم الكهربائي: النحاس وبعض سبائك النحاس والنيكل والحديد والألمنيوم والفضة والذهب والنيكل / الكوبالت والنيكل / الحديد وسبائك الذهب. ، يعتبر النحاس أكثر المعادن استخدامًا في عملية الترميم لما له من خصائص مميزة وسهولة الترسيب وقلة تكلفة عمليات الترميم الكهربائي به. أما بالنسبة لعمليات الترميم التي تحتاج إلى معدن صلد وله خصائص أخرى متميزة فإن يكون النيكل دائمًا الخيار الأول لهذه الحالات.

وعلى الرغم من إمكانية الترميم الكهربى بالحديد، إلا أنه لا يتمتع بميزة حقيقية عند مقارنته بالنيكل بسبب مقاومته الضعيفة جداً للتآكل والصعوبة النسبية لتشغيل عمليات الترسيب الكهربى للحديد. والميزة الواضحة للترميم بالحديد كهربياً هي التكلفة المنخفضة للمعدن إلا أن هذا العامل ليس حاسماً في تحديد اقتصاديات العملية لظروف وعوامل التحكم في عملية الترسيب.

[14]

وقد يتميز الألمنيوم بالعديد من الخصائص مثل وزنه الخفيف واللون ومقاومة التآكل وغيرها ومع ذلك، يصعب جدا ترسيبه كهربائياً من المحاليل المائية.

كما يمكن الترميم الكهربى بالذهب والفضة لعديد من المنتجات مثل الحلبي الذهبية التاريخية، ولكن في نطاق محدود، بسبب تكلفتها، ولا يتم استخدامها إلا إذا كانت هناك حاجة ضرورية إلى الخصائص المميزة مثل مقاومة للتآكل واللون حيث تعتبر القيمة الجوهرية للمعدن الثمين جزءاً مهماً من تكلفة ترميم المنتج.

كما يمكن الترميم الكهربى بالسبائك الثنائية البسيطة مثل (النحاس والزنك) ذات الألوان المتميزة أو (النيكل والكوبالت)، والتي تؤدي إلى طبقات أكثر صلادة من النيكل النقي، أو (النيكل والحديد)، الذي يستخدم لتقليل التكلفة، وهذه هي السبائك المعدنية الأساسية الأكثر استخداماً في عملية الترسيب الكهربى.

وتعتبر طبقات الترسيب بسبائك الذهب كهربياً ، تتمتع بخصائص ميكانيكية أفضل من المعدن النقي.[17]

3- العمليات التمهيدية للترميم بالترسيب

ويقصد بالعمليات التمهيدية للترميم بالترسيب هي الخطوات التي يجب اتباعها لإعداد وتجهيز المنتج التاريخي لعملية الترميم في محاليل الترسيب الملائمة لطبيعة سطح ومعدن المنتج.

ويمكن أن تحدد هذه العمليات في الخطوات الآتية: -

3-1- عزل المنتج بالمواد الملائمة قبل الترسيب مثل:

-العزل بالطلاءات العضوية Organic Coating

-العزل بالطلاءات الغير عضوية Inorganic Coatings [14]

-العزل باستخدام مواد النانو الحديثة

3-2- إعداد محاليل التشكيل بالترسيب

3-3-تنظيف وتطهير الموضع المراد تشكيله بالترسيب.

-التطهير الحمضي

-التطهير القلوي

-الغسيل بالماء

4- عملية التشكيل بالترسيب

4-1- ترسيب الطبقات الأولية في محاليل التنشيط strike plating

4-2- الترميم بالترسيب في المحلول الأساسي.

4-3- التنشيط بعد عملية الترسيب.

5-عوامل التحكم في الترميم بالترسيب الكهربائي Electrorestoration Control

يعتبر الترميم بالترسيب الكهربائي في جوهره عملية طلاء كهربائي، لذا فإن التحكم في الظروف داخل الخلية الإلكتروليتية أثناء إجراء عملية الطلاء الكهربائي أمر حيوي حيث يتم غمر قطب كهربائي كمصدر معدني موجب الشحنة داخل الخلية في محلول مكون من مواد كيميائية مختلفة ، بما في ذلك الأملاح التي تحتوي على الأيونات المعدنية حيث تعمل الشحنة الكهربائية على الأملاح لتأيين المعدن إلى أيونات موجبة بحيث تنتقل هذه الأيونات من المحلول إلى منتج معدني يوضع بالقطب السالب حيث يتم اختزال هذه الأيونات إلى ذرات وجزيئات معدنية ترتبط بمعدن المنتج وتشكل الجزء المطلوب للترميم.[13] وكلما كان التيار أقوى ، كان التأين أسرع ، وكلما تم تشكيل الجزء المطلوب في وقت أقل.

وقد تشمل المحددات التي تؤثر على نتيجة هذه العملية عدة عناصر منها: التركيب الكيميائي (تكوين المحلول) - أو التوازن الكيميائي للمحلول، ودرجة حرارة المحلول، درجة الحمضية [pH] المحلول، ودرجة حرارة الغرفة، وكثافة التيار الكهربائي المحلول.

كما يمكن أن يسبب عدم التوازن الكيميائي إجهاداً في الجزيء الذي يتم ترميمه الإجهاد هو ضغط داخلي داخل الطبقات المعدنية المترسبة والذي يمكن أن يتسبب في تشوهها أو انكماشها أو تصدعها أو حتى انكسارها بمجرد استخدام وتداول المنتج في التطبيق الخاص بك.

ومن المصادر الأخرى لعيوب طبقات الترسيب درجة الحمضية [pH] المرتفعة جداً ودرجة حرارة المحلول المنخفضة جداً بالإضافة إلى فرق كبير جداً بين درجة حرارة المحلول ودرجة حرارة الغرفة. يجب مراقبة كل هذه العوامل بدقة وباستمرار. [17]

بالإضافة إلى الإجهاد، يمكن أن يتسبب عدم توازن المحلول الكيميائي أيضاً في أن تترسب بعض الجزيئات الصلبة (الأملاح غير الذائبة) من المحلول مع طبقة الترسيب على الجزء المراد ترسيبه وترميمه، مما يؤدي إلى حدوث هشاشة وعدم تماسك، وكذلك يمثل الغبار الموجود في بيئة التشغيل خطراً مشابهاً ويؤدي لنفس النتيجة. حتى أن أجزاء من الغبار بحجم 2 ميكرون يمكن أن تسبب أضراراً جسيمة بطبقة طلاء في نطاق 5 ميكرون ، هذا هو السبب في أنه يجب ترشيح كل من الهواء والمحلول في معامل الترميم بالترسيب كما يجب فحص فلاتر المحاليل بشكل دوري للتأكد من عدم انسدادها وأن المحلول يظل نقياً. [5]

ومن أهم هذه العوامل ما يلي:-

عوامل التحكم في عمليات الترميم الكهروكيميائي عديدة ويجب أن نبدأ أولاً باختيار محلول الترسيب المناسب للخواص المطلوبة في المنتج: -

1-5-إختيار محلول الترسيب المناسب: -

اختيار محلول الترسيب يتوقف على وظائف تخصصية مطلوبة في المنتج المراد ترميمه منها على سبيل المثال: -

أ - الحماية

Protective

ب- التركيب

Structural

يجب أن يكون تركيب الطبقات المترسبة متماثلة أو قريبة جداً من تركيب معدن المنتج المراد ترميمه لمنع حدوث الخلايا الجلفانية.

Masking

الترسيب بالنحاس في محلول حمضي أو قلوي على الأجزاء التالفة من المنتج لمنع عملية التآكل

Joining

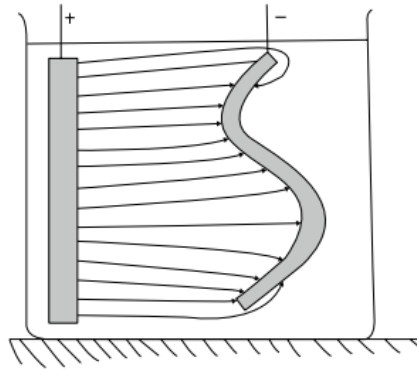
د- الوصل [الربط]

ترسيب سبيكة أو معدن مناسب في مواضع التآكل والتلف لتحسين قدرتها على الترابط واللحام مع باقي المنتج. [15]

Current density and Distribution

2-5- كثافة وتوزيع التيار

يعد توزيع التيار في جميع أنحاء القطب السالب أحد أهم ميزات العمليات الكهروكيميائية. نظرًا لأنه في حالة الترميم بالترسيب الكهربائي، يكون معدل نمو المعدن متناسبًا مع كثافة التيار، كما ترتبط هذه المشكلة بتوحيد سمك طبقة الترسيب كما هو موضح بالشكل (1)، وعلى سبيل المثال، المناطق الموجودة في القطب السالب والتي تكون متباعدة عن القطب الموجب (الأنود) التي تشبه قرص مضغوط منخفض كما بالشكل، يتم الحصول على طبقات أقل سمكا لفترة ترسيب مكافئة. عند ترسيب المعادن و السبائك فإن مكونات السبيكة المترسبة يعتمد على كثافة التيار عند سطح الكاثود (المنتج) حيث أن بزيادة كثافة التيار تزيد نسبة المعدن الأقل نبلا في السبيكة - وعند كثافة تيار مرتفعه فإن المترسب يتطابق بدقه أكثر بالنسبة لتركيز أيونات المعادن في المحلول. [20]



شكل [1] : يوضح توزيع التيار على جميع أنحاء القطب [2]

وهناك بعض المواد المضافة التي يمكن أن تعكس تأثير كثافة التيار في المحلول وذلك عن طريق تأثيرها على سلوك الأستقطاب لأحد المعادن على الآخر ولكن نطاق هذا التغيير في محاليل الأملاح البسيطة يكون أكبر من محاليل الأملاح المعقدة -وتقاس كثافة التيار بالاميتير ووحدة قياسها أمبير/ديسيمتر². [2]

Agitation

3-5- التحريك:-

ان تحريك محلول الطلاء في الاحواض سواء بالأهتزاز الميكانيكي للأنود أو الكاثود او بالهواء للمحلول . له أهداف كثيرة منها:-

-استنفار الأيونات ion mobilization داخل محلول الطلاء مما يجعلها سريعه الترسيب .

- منع جزء من الأستقطاب الذي يحدث عند الأنود أو الكاثود

وفي عملية الترميم بالسبائك فإن زيادة التحريك عادة تزيد نسبة المعدن الأكثر نبلا في السبيكة المترسبه لذلك فإن تعديل هذا التأثير بزيادة كثافة التيار أو بالتجهيزات الميكانيكية لتحريك المحلول عند سطح الكاثود لتقليل سمك طبقة المترسب . والهدف هنا من التحريك هو الترسيب السريع للمعدن الأكثر نبلا في طبقة السبيكة المترسبه وهذا التأثير عادة أقل وضوحا عندما تكون المعادن متحدة بأيونات معقدة منها عندما تكون في تكوين الأيونات البسيطة وتأثير الأثر أكثر وضوحا عندما يكون المعدنين متحدين مع نفس الأيون السالب منها عندما تكون متحدة بأيونات سالبه مختلفه [12].

4-5- درجة الحرارة :- Temperature

- التحكم في درجة الحرارة هام جداً في كل عمليات الترسيب تقريباً وكل محلول له حدود لدرجات الحرارة والتي نحصل من خلالها على النتائج المرجوة. [4] ويوضح شكل (2) بعض أنواع السخانات.
- ويكون تأثير درجة الحرارة على المحلول من حيث: -
التوصيلية - وفاعلية التيار وطبيعة المترسب وانتظامه.
- وزيادة درجة الحرارة عموماً يزيد في حجم البلورة للفلز المترسب وكذلك يزيد من معدل أيونات الفلز التي تصل إلى الكاثود (الموضع المراد ترميمه).
- يوجد عدة عوامل متأثرة بزيادة درجة الحرارة هي: -
▪ هجرة الأيونات إلى الكاثود تتزايد.
- معدل نمو النواة يزداد مؤدياً إلى مترسبات غير ناعمة لتكون حبيبات كبيرة.
- خفض معدل الهيدروجين الناتج عن ارتفاع الفولت الذي يمكن أن يؤدي إلى مترسبات سيئة الجودة.
- معدل درجات الحرارة المبيئة في معظم محاليل الطلاء يمكن من خلالها الحصول على مترسبات جيدة.



شكل [2]: يوضح أنواع السخانات المستخدمة [18]

- زيادة درجة الحرارة عادة يزيد نسبة المعدن الأكثر نبلا في المترسب أي لها نفس تأثير عملية الإثارة ومع ذلك فإن تأثير درجة الحرارة أكثر أهمية حيث أن التغير في درجة الحرارة ربما يعدل من درجة تحلل المركبات وتعطى تأثيرات مختلفه على عوامل الاستقطاب حيث أن درجة الحرارة المرتفعة تقلل من الاستقطاب ويتضح ذلك في المعدن الأكثر نبلا منه في المعدن الأقل نبلا.
- وهناك بعض الحالات الاستثنائية مثل تأثير درجة الحرارة على درجة التأين ونشاط الأيونات يكون نسبيا أكبر للمعادن الأقل نبلا .

- وكذلك فإن الزيادة في كثافة التيار أو الإثارة سوف يعطى تأثير مختلف على مكونات الطبقة المترسبه عند إختلاف درجات الحرارة . [6]

5-5- تركيز أيونات الفلز

عامة نقص تركيز أيون الفلز في المحلول يقلل من حجم البلورات – التأثير يكون واضح تماماً في المقارنة بين مترسبات من محاليل محتوية على أيونات بسيطة (مثل محلول كبريتات النحاس الحمضي والذي ينتج عنه بلورات حجمها كبير) ومترسبات من محاليل محتوية على أيونات مركبة (مثل محلول سيانيد النحاس الذي ينتج عنه بلورات حجمها صغير جداً). الفلز يترسب في وجود محلول سواء كان أيونات بسيطة أو أيونات مركبة، ولكن يجب ألا يقل تركيز أملاح الفلز في المحلول عن 30% من المحلول أي إذا كانت نسبة كبريتات النحاس في المحلول الحمضي هي 250 جرام/التر فيجب ألا تقل كبريتات النحاس عن 80 جرام /التر. [10]

المحلول الذي به أيونات بسيطة يستخدم عادة للطلاء السريع والمحلول الذي به أيونات معقدة يحتاج إلى كثافة تيار عالية. - استخدام الأيونات المركبة في حمامات الطلاء له هدفين: -

- أولاً: تعمل على إمكانية المحافظة على تركيز الفلز أملاح الفلز المرتفع الذي يجب ألا يقل عن 30% في المحلول.
- ثانياً: الأيونات المركبة توفر وتمد باستمرار بالأيونات البسيطة الهامة لترسب على الكاثود.

6-5- تكوين المحلول :- Bath composition

يقصد هنا بتكوين المحلول هو تركيز ونسب الأملاح الرئيسية والمساعدة الداخلة في تجهيز محلول الطلاء – والأملاح الرئيسية هي التي تحتوى على أيونات المعادن المراد ترسيبها والأملاح المساعدة هي التي تعمل على سهوله عملية الترسيب .

* تركيزات المعادن في محلول الترميم بالسبيكة لها تأثير مباشر على تكوين المترسب حيث أن ارتفاع نسبة أحد المعادن عن الآخر في محلول الطلاء يؤده إلى رفع النسبة أيضا في المترسب ولكن ليس بنفس الدرجة .

* تركيز المحلول في ترسيب السبيكة عادة يشبه تركيز المحلول في المعدن المنفرد من نفس نوع المحلول حيث أن الظروف الأساسية لطلاء السبيكة تعتمد على نسب الأيونات وتخفيف أو تركيز المحلول له تأثير فقط على نسب الأيون المتغيرة- كما أن التغير في نسب الأيونات بالتخفيف أو التركيز معتمدة على التأثير النسبي لدرجة التأين وتركيز الأملاح الأساسية ومعل الانتشار. [2]

وللترسيب بانتظام هناك بعض الطرق للمحافظة على تشغيل المحلول بصفه دوريه وهذا يستلزم بعض الوسائل لتزويد المحلول بالأيونات المعدنية التي تترسب في شكل سبيكة على الكاثود كما يجب إضافة مكونات المعدنين بنفس النسبة التي يترسبوا بها ومن الوسائل المعروفة لأستكمال المكونات المعدنية لمحلول طلاء السبيكة ما يأتي:-

أ- تستكمل المكونات المعدنية عن طريق أنودات السبيكة التي لها نفس تكوين السبيكة المترسبه وتعتبر هذه هي الطريقه المثلى ولكنها ليست ملائمه دائما في معظم المحاليل حيث أن السبائك يمكن أن تكون غير متجانسه وأنود السبيكة لا يتآكل بطريقه ملائمه في المحلول – فأحد المعادن المكونه لسبيكة الأنود يمكن أن يكون أكثر ذوبانيه من الآخر الذى بدوره يترسب كجزئيات صلبه في المحلول. [7]

ب- الأنودات الخاملة مع التزويد الكيمائى وهذا النظام غير عملى عادة بسبب تكون أيونات غريبه من خلال معدن الأنود على المدى الطويل ولكن هذه الوسائل مستخدمه في بعض طلاء سبائك الذهب .

ج- التزويد الأنودي لأحد المعادن والتزويد الكيمائى للمعدن الآخر وهذا النظام يعمل جيدا إذا كان التزويد الكيمائى للمعدن مكون ثانوى نسبيا في السبيكة المترسبه فمثلا في طلاء البرونز الأحمر (من 10% إلى 15% قصدير) يمكن استخدام أنودات النحاس ويزود القصدير كيميائيا وذلك لأن حسابات التزويد الكيمائى تكون فقط لنسبة 10% إلى 15% من إجمالى المعادن المترسبه.

د-الأنودات المنفصلة للمعدنين المعلقين على نفس حامل الأقطاب هذا النظام متاح ولكن عمليا فهو نادر جدا فيما عدا المعادن المتقاربه جدا في السلسله الكهروكيميائيه والتي لا تذوب عند نفس الجهد حيث أن أحد هذه المعادن سوف يعمل كقطب خامل. و- الإستخدام المتتابع للمعدنين كأنود حيث أن أحد المعادن يعلق على حامل أحد أقطاب الأنود- وبعد جزء من الوقت يزال الأنود المعلق ويوضع مكانه أنود المعدن الآخر وهكذا- وهذه الوسيله عملية جدا ولكنها غير يدويه حيث أنها تستلزم تحكم دقيق في حركة الأنودات . [7]

7-5- فاعلية التيار :- Current Efficiency

تعرف في عملية الطلاء الكهربي بأنها النسبة المئوية لتيار الذى يستخدم في حمام الطلاء ويوظف في الترسيب الكاثودى للمعدن ، فاعلية التيار في طلاء السبائك ربما تكون أعلى أو أقل من تلك المعروفه لترسيب معدن منفرد تحت نفس الظروف المشابهه .

بعض المعادن صعب ترسيبها منفردا مثل التنجستين ولكنه يرسب على شكل سبيكة وهنا قد تزيد فاعلية التيار من صفر "المعدن المنفرد" إلى قيمة أكبر "السبيكة" وللوصول إلى فاعليه تيار 100% . [9]

8-5- قوة قذف الأيونات ions throwing power

قوة قذف الأيونات هي المنتظم لسمك طبقة الطلاء على المنتج وخاصة ذات الشكل غير المنتظم كما بالشكل (3) وهي تعرف ايضا بانها درجة تماثل توزيع المعدن أو انتظام سمك المترسب على سطح الكاثود ذو الشكل الغير منتظم.

تحدد بأربعة عوامل هي: -

أ- توزيع التيار.

ب-شكل الكاثود (المنتج)

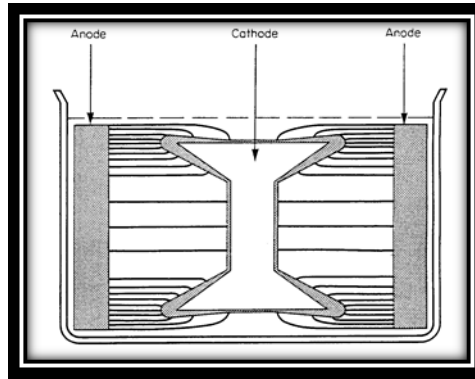
ج- توصليه المحاليل

د - اختلاف فاعلية الكاثود بكثافة التيار [10]

كما أن هناك عوامل مؤثرة في قوة الهجرة: -

■ فيزيائية: -

- الشكل الهندسي للمنتجات والأنود وتنظيم كل منهم بالنسبة للآخر وجوانب الحوض



شكل [3]: يوضح توزيع التيار غير المنتظم على المنتج [2]

■ كيميائية: -

تكوين المحلول - درجة الحمضية [pH] - الكميات الطبيعية أو الزائدة من الإضافات الثانوية

■ كهربية: -

- كثافة التيار - فاعلية التيار - التوصيلية.

عوامل تنظيم هجرة الأيونات المطلوبة تكون كالآتي: -

- في المحاليل ذات الهجرة عالية الانتظام والمنتجات فيها ذات أسطح مستوية يكون انتظام الترسيب فيها عالي جدا.
- في المنتجات المجوفة توزيع الفلز يكون مناسب في حمامات مرتفعة الانتظام في هجرة الأيونات، ولكن في الحمامات المنخفض انتظامها فهناك احتياطات مهمة ومطلوبة هي: -

Auxiliary Cathode

أ- المهبط الإضافي

Auxiliary Anode

ب-المصعد الإضافي

Shield

ج- المنظم

- في العملية الطبيعية كثافات التيار والإثارة بالهواء أو التقليل غير مهمة لدرجة الانتظام - ولكن المحاليل منخفضة درجة الانتظام فإن حركة الكاثود مهمة وبخاصة عند وجود تجاوزيف عميقة في المنتج. [8]
- في متوسط كثافات تيار العملية - الحرارة ليست ذات تأثير هام على درجة الانتظام.
- المحاليل المركزة والمرتفعة الحمضية (pH) ذات قوة انتظام عالية والملوثات ربما تزيد أو تقلل من درجة الانتظام وكذلك الإضافات الثانوية ربما تؤدي إلى زيادة درجة الانتظام.
- لكل محلول حدود لكثافة التيار ودرجة انتظام مناسبة.
- يمكن في البداية التشغيل عند كثافة تيار مرتفعة لمدة 30 ثانية ثم لا بد أن يتم الترسيب بكثافة تيار طبيعي، وهذا يحسن من قوة الانتظام. [6]

كثافة التيار يمكن أن تغير تكوين المترسب كذلك من المعروف أن تكوين سبيكة المترسب ربما لا يغطي كل شكل الكاثود بتغيير كثافة التيار -لذا عند ترسيب السبيكة فالمعتاد أن قوة القذف تحدد بوزن وسمك المعدن المترسب وهي المسؤولة عن تغطية السبيكة المترسبة لكل شكل الكاثود .

وفي طلاء السبائك فانها تسمى قوة قذف التكوين أو قوة قذف السبيكة ويمكن تحديدها تجريبيا بتحليل المترسبات عند مساحات مختلفة من شكل الكاثود – ولاي نظام عملي في طلاء السبائك فان قوة قذف السبيكة يجب أن تكون جيدة تماما.

5-8- تأثير الأقطاب الموجبة [الأنود] في ترسيب المعادن وسبائكها:-

Effect of Anode in the Electrodeposition of metals and Alloys

القطب الموجب في محلول الترسيب له وظيفتين: -

أ - يعمل كقطب موجب لتوصيل التيار داخل المحلول عن طريق حوامل الأنود كما بالشكل (4).

ب-في معظم الأحوال فهو يعوض النقص من الفلز المترسب على القطب السالب " الكاثود " وذلك للمحافظة على التوازن في محلول الطلاء.

- القطب الموجب في بعض الحالات يكون مصدر للمتعاب في محلول الترسيب إذا تأكسد ونتاج عن ذلك مواد لزجة ومواد طينية ملوثة للمحلول. [8]

- عند رفع كثافة التيار أكثر من اللازم لزيادة سرعة الترسيب تتزايد طبقة الطلاء وينتج عن ذلك استقطاب القطب الموجب وذلك بتكون طبقة من الأكسيد غير الذائب وإزالة هذا الاستقطاب تضاف بعض المواد الكيميائية لمنع تكون الأكسيد على القطب الموجب.

- على سبيل المثال: -

في محلول ترسيب النيكل السريع يضاف قليل من كلوريد النيكل وكذلك في محلول السيانيد لترسيب النحاس السريع يضاف قليل من طرطرات الصوديوم والبيوتاسيوم.

-وفي بعض المحاليل يستخدم قطب موجب غير ذائب ويتم استكمال النقص في أيونات الفلزات بإضافة أملاح الفلز مثلا استخدام قطب الصلب غير القابل للصدأ لا يذوب في محلول الذهب السيانيدى وذلك ارتفاع سعر قطب الذهب الذي يذوب بسرعة في المحلول أكثر من معدل الترسيب



شكل [4]: يوضح أنواع حوامل أقطاب الأنود [17]

كثيرا ما يكون المحلول المناسب لترسيب سبيكة ما غير مناسب تماما لاستخدام الأنود الذائب –لذلك فان عمل الأنود يجب أن يدرس باتقان لاي محلول مستخدم في انتاج السبيكة المترسبة.

وهناك أربعة أنواع من الأنود هي:-

أ- أنودات ذائبة متصله من كل معدن على حدة .

ب- أنودات سبائك ذاتيه .

ج- أنودات غير ذاتيه "خامله"

د- أنودات تجمع بين أ ، ب ، ج

* أنود السبيكة يوفر عادة تحكم بسيط في بعض العوامل مثل التركيب البلوري- التركيب الفيزيائي- التركيب الكيميائي .

* يجب أن تمتد أنودات المحلول بالمعادن المختلفه لترسيب السبيكة المطلوب بنفس المعدل وبنفس النسبة حيث أن طبيعة ومعدل تحلل الأنود يعتمد على تركيبه الكيميائي والفيزيائي وكذلك كثافة التيار ودرجة الحرارة- نوع المحلول- درجة الحماضيه . . الخ [15]

9-5- درجة الحمضية " pH " للمحلول

هذا المتغير عموماً له تأثير كبير على الخواص الفيزيائية للمعدن أو السبيكة المترسبه أكثر من التكوين كما أن هناك تأثير آخر لدرجة الحمضية وهو تحديد معظم العوامل المضافه المؤثرة وبخاصة عند طلاء المعادن والسبائك اللامعه.

- طرق قياس الحمضية pH

أ- طريقة القياس الكهربي

وهي قياس الحمضية " pH " بجهاز كهربي يقرأ الحمضية بمجرد وضعه في المحلول.

ب- طريقة القياس بالألوان

تعتمد على اللون الخاص بدرجة الحمضية وتسمى دلالات الحمضية " pH " وفيها يتغير لون الدليل بتغير حمضية المحلول الذي يوضع فيه.

- المحاليل الحمضية مثل النحاس الحمضي والقصدير الحمضي مختلف محاليل الفلوروبورات (لأن معظم هذه المحاليل تحتوي على نسبة من الحمض الحر) فإن التحكم في " pH " ليس هاماً عادة [1].

- أما المحاليل الحمضية مثل النيكل الحمضي فيستخدم كربونات النيكل أو هيدروكسيد النيكل لضبط الحمضية ومن المفضل أن تكون الإضافة عند درجة حرارة 60⁵ م ويجب ضبط الحمضية (pH) للمحلول بانتظام.

- ولخفض الحمضية (pH) في محاليل الكلوريدات أو الكبريتات مثل النيكل والزنك الحمضي والذي يضاف إليهما حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك في التكوين الأساسي فيجب إضافة هذه الأحماض ضعيفة [1 إلى 3 أو 1 إلى 4]

- المحاليل القلوية المحتوية على الهيدروكسيدات مثل هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد الأمونيوم - يضاف إليها حمض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك لرفع قيمة الحمضية (pH).

- المحاليل المتعادلة مثل حمام النيكل وبعض محاليل البيرو فوسفات التحكم في الحمضية (pH) هام جداً لكي يعمل المحلول بأحسن فاعلية وليحافظ على الخواص الفيزيائية المطلوبة للمترسبات ويكون بزيادة الأحماض أو القلويات.

- في كل الحالات الإضافات تكون في حدود صغيره وعلى مراحل متساوية. [3].

10-5- التنقية

- يجب الاهتمام عند عمل أي محلول جديد للطلاء بنقاؤه لأن وجود المواد الملوثة غير العضوية والعضوية والغازية في حمام الترسيب تسبب الأغلبية العظمى من مشاكل الطلاء مثل الخشونة - ضعف التماسك - السطوح المحفورة " التنقير "

- التنقير - الإجهاد العالي في المترسبات الفلزية وغيرها من المشاكل كما هي موضحة بالشكل (5).

- لذلك من المهم جداً إزالة الملوثات الضارة المنفصلة دائماً أثناء عملية الطلاء [8].
- الملوثات غير العضوية في محاليل الطلاء تنتج من مصدر أو أكثر أثناء العملية ومن هذه المصادر: -
- أ- الماء الملوث المحتوى على صدا أو أتربة أو كميات زائدة من أملاح الكالسيوم والماغنسيوم.
- ب- أملاح الطلاء غير النقية والمحتوية على كميات زائدة من فلزات أخرى أو أملاحها.
- ج- نواتج التآكل الناتجة من التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي من محلول الطلاء مع جوانب حوض الطلاء والأنود والكاثود تسبب فشل العملية في حمام الترسيب.
- د - الإضافات غير الأساسية لمواد كيميائية خاطئة أثناء عمل المحلول أو ضبطه وكذلك من خلال زيادة المطهرات القلوية أو الحمضية.
- هـ - التحلل أو الترسيب لمواد الطلاء المشبعة أثناء عملية التحليل الكهربائي [5].
- و - المواد الصلبة الفلزية أو الأتربة والملوثات الناتجة من الأنود وكذلك مكونات التلميع والصفرة التي لم يتم إزالتها بالتطهير.
- محاليل الترسيب مختلفة في حساسيتها لوجود الملوثات فنجد أن محلول القصدير والنحاس الحامضي شديد التحمل لمعظم الملوثات، ولكن محلول النيكل اللامع ومعظم محاليل ترسيب الزنك شديدة الحساسية لكثير من الملوثات.



شكل [5]: يوضح أحد أنواع وسائل التنقية [19]

- وهناك وسائل خاصة متاحة لتنقية معظم حمامات الترسيب بالمعالجات الكيميائية منها: -
- عملية الترشيح من خلال الكربون النشط الذي يعتبر طريقة عملية في إزالة الملوثات العضوية
 - الترسيب من محاليل الطلاء لفترة من الوقت تحت تيار منخفض على الكاثود غير المطلوب والتي قد تكون قطع صغيرة من الصلب - هذا التيار المنخفض يحلل المترسبات والملوثات الفلزية ويرسب بعض الملوثات العضوية.
- عموماً العنصر الأساسي في معظم الحمامات القلوية هو الكربونات المتكونة من ترسيب السيانيد أو غاز ثاني أكسيد الكربون من الهواء ومجموعة الكربونات هذه ذات تأثير ضار في بعض الحمامات إن وجدت بكميات كبيرة لذلك هناك طرق عديدة لإزالة الزيادة من الكربونات من حمامات بها أملاح الصوديوم - ويمكن أن تتميز كربونات الصوديوم بالانفصال عند درجة حرارة منخفضة حيث تتجمد بواسطة التبريد عند درجة حرارة صفر 5 مئوية.
- ولتنقية حمامات البوتاسيوم تعتمد على إضافة كبريتات الكالسيوم أو سيانيد الباريوم أما الترشيح العادي يستخدم لإزالة القطع الصلبة التي تتعارض مع الطلاء الناجح. [16]

5-11-الملمعات

- معظم المترسبات من محاليل الترسيب البسيطة تكون غير لامعة فإذا كان الفلز المرسب عليه (المشغولات) غير لامعة وطبقة المترسب رقيقة جداً.
- وإذا كان استخدام المنتج وظيفي بحت فليس هناك مشكلة، ولكن للأغراض الزخرفية والمظهرية فإن اللمعة " البراقة " غالباً مطلوبة.[11]
- هذه اللمعة " البراقة " كانت تتم بواسطة المعالجة الميكانيكية والصقل بعد الطلاء، ولكن الآن معظم الفلزات يمكن تلميعها وهي في حمام الطلاء أي تخرج من المحلول لامعة.
- هذه اللمعة " البراقة " تنتج بإضافة كميات قليلة من واحد أو أكثر من الملمعات تضاف إلى محلول الطلاء وهي في الغالب مركبات عضوية.
- النحاس والفضة والذهب والزنك والكاديوم والنحاس الأصفر والبرونز وسبيكة الرصاص والقصدير والنيكل - كل هذه الفلزات يمكن ترسيبها لامعة ولقد أضيف القصدير إلى هذه الفلزات حديثاً. [13]
- لترسيب النيكل من محلول واتس [Watts] وهو، محلول ضعيف الحمضية يحتوي على كبريتات وكلوريدات هناك ملمعين أساسيين هما: -
- الكبريتات المهدرجة [السلفونات] وتؤدي إلى لمعان المترسبات كما أنها تخفض الإجهاد الداخلي فيها.
- الثيورييا أحد المواد التي تنتج مترسبات عالية البراقة، ولكنها ترفع الإجهاد والهشاشة في الفلز المترسب.
- وكل من الاثنين مستخدم في تلميع المترسب، ولكن في حدود.
- وتستخدم الكبريتات المهدرجة كملمعات في ترسيب القصدير والنحاس اللامع[10].

6-أهم نتائج البحث

- 6-1- إن العديد من مشاكل الترميم الكهروكيميائية تكون بسبب عدم مراعاة عوامل التحكم الخاصة بالعملية.
- 6-2- يؤدي تحريك محلول الترميم الكهروكيميائي إلى منع الاستقطاب عند القطب الموجب ومواضع الترميم في المنتج كما تؤدي إلى استنفار الأيونات داخل المحلول ومن ثم زيادة سرعة الترسيب.
- 6-3-زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل الأيونات المعدنية التي تصل للمواضع المراد ترميمها -كما تتناثر عدة عوامل بزيادة الحرارة مثل زيادة معدل نمو النواة وهجرة الأيونات إلى المنتج وخفض معدل الهيدروجين مما يقلل من هشاشة الهيدروجين في طبقة الترميم.
- 6-4- قوة قذف الأيونات تتأثر بعدة عوامل منها شكل مساحات الترميم، حيث تزداد قوة القذف عند المواضع البارزة والحواف الحادة وتقل عند التجاويف وتقل قوة القذف بزيادة درجة الحرارة وتنتظم بالتوزيع الجيد للتيار الكهربائي وتوصيلية المحلول ومن ثم يجب اتخاذ الاحتياطات لتحسين قوة قذف الأيونات مثل الكاثود الإضافي والأنود الإضافي وغيرها.
- 6-5- للقطب الموجب دور هام جدا في عملية الترميم الكهربائي حيث انه يعوض النقص في الأيونات المعدنية أثناء الترسيب وله عدة حالات منها أقطاب ذائبة منفصلة أو متصلة وأخرى غير ذائبة لتوصيل التيار.
- 6-6- الاهتمام بتقنية محلول الترميم الكهربائي من الملوثات هام جدا حيث إن التلوث يؤدي إلى معظم مشاكل الترميم بالترسيب مثل الخشونة والإجهاد وضعف التماسك.
- 6-7- إن مراعاة الاعتبارات التقنية تؤدي إلى تجنب الكثير من مشاكل عملية الترميم الكهروكيميائي، وتحسين جودة سطح المنتج، وتوفير التكاليف الاقتصادية.

7- التوصيات

- 1- يوصى الباحث بالاهتمام بعمليات الترميم الكهروكيميائي للمنتج المعدني.
- 2- الاطلاع المستمر لمتخصصي وممارسي الترميم المعدني على كل جديد في مجال الترميم بما يساعد في التحسين والتطوير المستمر.
- 3- ضرورة التعاون بين قسم المنتجات المعدنية والحلى والمركز البحثية والعلمية المتخصصة في مجال الترميم المعدني.

8- المراجع**أولاً: المراجع الأجنبية:**

- 1) Ctherine M.Cotell. 1994. ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering. ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering. United States of America: The Materials information Society.
- 2) Gamburg, Yuliy D., and Giovanni Zangari. 2011. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>.
- 3) Jung, Anne. 2016. "Electroforming and Electrodeposition on Complex 3D Geometries: Special Requirements and New Methods." In Handbook of Nanoelectrochemistry, 944–47. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_28.
- 4) Kuhn, Anselm T., and Leslie V. Lewis. 1988. "The Electroforming of Gold and Its Alloys." Gold Bulletin 21 [1]: 17–23. <https://doi.org/10.1007/BF03214663>.
- 5) Liu, C., Li, M., Shi, W., Du, L., & Wang, L. 2011. "New Method for Dimensional Precision Control of Electroformed Parts by Using Micro Electroforming Technique with SU-8 Thick Photoresist." Jixie Gongcheng Xuebao[Chinese Journal of Mechanical Engineering] 47 [[3]]: 179–85.
- 6) Lowenheim, Frederick A., and Seymour Senderoff. 2010. "Modern Electroplating." Journal of The Electrochemical Society 111 [11]: 262C. <https://doi.org/10.1149/1.2425993>.
- 7) Malone, G. A., W. Hudson, B. Babcock, and R. Edwards. 1998. Improved Electroformed Structural Copper and Copper Alloys Structural. Nasa Cr-1998-208680.
- 8) Ojo, R. T., C. Edechuku, B. Aremo, M. O. Adeoye, and O. S. Teniola. 2014. "Electroforming of a Complex Mould Using an Acid-Mediated Copper Sulphate Bath." Open Journal of Metal 04 [02]: 9–19. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2014.42002>.
- 9) Parkinson, R. 1997. "Electroforming Is for Everyone." Plating and Surface Finishing

84 [[12]]: 8–12.

10) Parthasaradhy, N. V. 1989. “Practical Electroplating Handbook.[Retroactive Coverage].” Prentice-Hall, Inc.[USA], January, 1444. -Electroplating-Handbook-N-Parthasaradhy/dp/0133808661.

11) Paunovic, Mordechay Schlesinger and Milan. 2011. Modern Electroplating. John Wiley & Sons, Inc. https://books.google.com.eg/books/about/Modern_Electroplating.html?id=j3OSKTCuO00C&printsec=frontcover&source=kp_read_button&hl=en&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

12) Safranek, William H. 1975. The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys. Chemie Ingenieur Technik - CIT. Vol. 47. New York-London-Amsterdam: American Elsevier Pub. Co. <https://doi.org/10.1002/cite.330472109>.

13) Schweitzer P.E., Philip A. 2003. Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties. Marcel Dekker, Inc.

14) Tandon, N, and V K Aggarwal. 1997. Handbook of Electroplating, Anodizing and Metal Treatments. Small Industry research Institute.

15) WEISBERG, ALFRED M. 2010. Electroforming-Metal Finishing. Vol. 76th. New York-USA.

16) Wong, KP. 2002. “Shaped Pulse Electroforming of Nickel.Pdf.” <https://search.proquest.com/openview/32b6b673053c6f6cf5415c9e337f86c3/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>.

17) Zhu, D., N.S. Qu, and K.C. Chan. 1997. “Development of Joint Electroforming Technology.” Journal of Materials Processing Technology 63 (1–3): 844–47. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02736-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02736-7).

ثانياً: مواقع الإنترنت

1) “Anode Baskets On Metafin Supply Company.” <https://products.metafinsupply.com/item/anode-baskets-bags-hooks/anode-baskets/item-2864> [accessed Feb. 01, 2021].

2) “Electroplating Industrial Heater, Commercial Heaters, Second Hand Industrial Heaters, Ajay Heaters Industrial Heaters, Used Industrial Heaters, in Goregaon East, Mumbai , Crystal Enterprises | ID: 6519719573.” <https://www.indiamart.com/proddetail/electroplating-industrial-heater-6519719573.html> [accessed Feb. 01, 2021].

3) "Polypropylene Electroplating Filter - Saiken Pumps."

<https://www.saikenpumps.com/Electroplating-Filter/Polypropylene-Electroplating-Filter.html> [accessed Feb. 01, 2021].

4) "electroforming," [www.united states patent no :4,128,459.com .html](http://www.unitedstatespatent.com/4,128,459.html) [accessed March. 20, 2021].