



代铬技术与原理

冯立明 孙华 著

Technology and
principle of
substituting
chromium



化学工业出版社

代铬技术与原理

冯立明 孙华 著



化学工业出版社

· 北京 ·

随着国家对六价铬排放的日趋严格,国内外表面处理工作者对代铬技术领域进行了大量的工作。本书结合作者自己的研究成果,重点介绍了低污染化学镀镍磷合金及其物料消耗与添加规律、镍磷基复合化学镀、镍锡磷等三元合金化学镀技术与原理;电镀铁铬、电镀镍钨铁、电镀镍钴合金技术与原理;稀土催化电镀锌三价铬钝化、环保型钛盐转化膜处理及硅烷转化膜处理技术及相关原理。

全书内容均来自实际研究实验,简要阐述了相关原理,内容联系生产实际,对于从事表面处理研究的技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

代铬技术与原理/冯立明,孙华著. —北京:化学工业出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-122-28311-5

I. ①代… II. ①冯…②孙… III. ①镀铬-镀层-材料工艺 IV. ①TQ153. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 250184 号

责任编辑:仇志刚
责任校对:宋 玮

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 9½ 字数 189 千字 2017 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

金属铬具有很高的硬度、耐磨性、耐腐蚀性和装饰性，深受人们喜爱；含铬（VI）转化膜处理具有稳定性高、自修复作用强等特点，在各种基材应用广泛。但六价铬毒性大，对环境和人体危害大，而且铬（VI）回收利用困难，因此，国家对六价铬的排放提出了严格的要求，特别是《中华人民共和国水污染防治法》（2008年6月1日生效）、《中华人民共和国大气污染防治法》（2016年1月1日生效）等一系列环保法律、法规的颁布实施，极大限制了含铬技术的使用。

目前，出现了一些代铬技术，如激光熔覆技术、各种热喷涂技术以及各种合金、复合镀层沉积技术等，国内外表面处理工作者从不同领域做了大量工作。本书结合作者自己的研究成果，重点介绍了化学镀镍基合金、合金电镀、三价铬及无铬转化膜处理等技术及相关原理，一者与各位表面处理同仁交流、学习；二者以期起到抛砖引玉的作用，希望能有更多的表面处理工作者投入到各种代铬（VI）技术研究，推动代铬（VI）技术的发展。

本书所述内容是作者及课题组的一些实验研究，并简要阐述了其原理，难免有其局限性，有些结论可能是一己之见，欢迎各位读者提出宝贵意见，我愿意与大家共同交流、共同提高。

冯立明

2016年10月

第 1 章 化学镀镍基合金	1
1.1 低污染化学镀镍磷合金	1
1.2 低污染化学镀镍磷合金物料消耗及添加规律	7
1.2.1 物料消耗添加规律	7
1.2.2 镍磷比与周期数的关系	12
1.3 镍磷基复合化学镀技术与原理	13
1.3.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$ 复合化学镀层制备	14
1.3.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量对 Ni-P 复合化学镀层结构及性能的影响	17
1.3.3 金刚石/Ni-P 复合镀层沉积工艺及镀层性能	19
1.4 化学镀 Ni-Sn-P 技术与原理	22
1.4.1 化学镀 Ni-Sn-P 工艺规范研究	22
1.4.2 锡含量对化学镀镍-锡-磷镀层结构的影响	29
1.4.3 锡含量对化学镀镍-锡-磷镀层性能的影响	35
1.5 化学镀 Ni-Cu-P 技术与原理	44
1.5.1 化学镀 Ni-Cu-P 工艺规范研究	44
1.5.2 铜含量对化学镀镍-铜-磷镀层性能的影响	49
1.5.3 稀土对化学镀镍-铜-磷镀层性能的影响	50
1.6 化学镀 Ni-W-P 技术与原理	54
1.6.1 化学镀 Ni-W-P 工艺规范	55
1.6.2 稀土对化学镀镍-钨-磷镀层结构与性能的影响	57
1.7 化学镀镍磷镀液再生及废液处理	61
1.7.1 二次沉淀法再生化学镀镍废液	61
1.7.2 内加热自催化分解法处理化学镀镍磷合金废液	64
参考文献	67

第2章 代铬电镀合金技术与原理

2.1 电镀铁铬合金技术与原理	70
2.1.1 铁铬合金沉积的电极过程	71
2.1.2 工艺条件对镀层组成及性能的影响	76
2.2 电镀镍钨铁合金技术与原理	81
2.2.1 镀液组分对镀层析出电位及光亮区的影响	82
2.2.2 镀液组分对镍钨铁沉积速度的影响	84
2.2.3 镀液组分和工艺条件对镀层成分及形貌影响	86
2.2.4 钨含量对镍钨铁合金镀层结构影响	87
2.2.5 镍钨铁合金镀层成分对镀层性能的影响	90
2.3 电镀镍钴合金技术及其应用	92
2.3.1 电流密度对镍钴合金镀层组成及性能影响	92
2.3.2 镀液成分对镍钴合金镀层组成及性能影响	92
2.3.3 电镀镍钴合金镀层在金属结晶器上的应用	92
参考文献	98

第3章 代铬转化膜技术与原理

3.1 稀土在电镀锌三价铬彩钝化中的应用	100
3.1.1 稀土铈(IV)对钝化膜性能的影响	101
3.1.2 氧化镧(La^{3+})对钝化膜性能的影响	102
3.1.3 硝酸铈(Ce^{3+})对钝化膜性能的影响	103
3.1.4 硝酸镧对钝化膜性能的影响	103
3.1.5 稀土元素钝化膜耐蚀性的电化学表征	105
3.2 环保型钛盐转化膜处理技术与原理	106
3.2.1 钛盐转化膜处理液组成的确定	106
3.2.2 钛盐转化膜处理工艺条件的确定	109
3.2.3 配位剂对钛盐转化膜耐蚀性影响及作用机制	110
3.2.4 无氟钛盐转化膜耐蚀机理	112
3.3 硅烷转化膜制备及其耐蚀性	118
3.3.1 硅烷转化膜处理的国内外研究现状	118
3.3.2 BTESPT与 γ -AEAPS成膜条件及膜层耐蚀性	124

3.3.3 缓蚀剂对单一硅烷膜耐蚀性能的影响	128
3.3.4 混合硅烷膜结构与耐蚀性	129
3.3.5 无机/有机复合转化膜结构与性能	135
参考文献	143

第1章

化学镀镍基合金

化学镀 (electroless-plating) 是通过氧化还原反应, 利用还原剂将金属离子还原或诱导还原为金属原子、有的还原剂中的部分元素同时被氧化共沉积, 形成单金属或合金镀层的过程, 是表面科学中的一个重要分支。因该工艺是通过微电解池实现沉积, 不需要外加电源, 因而施工不受工件形状及材质影响, 同时, 原则上能够发生氧化还原反应被还原或被氧化的金属或非金属都可以实现化学沉积, 因此具有广泛用途^[1]。目前能够实现工业应用的化学镀层有化学镀镍及合金、化学镀铜及合金、化学镀锡、化学镀银、化学镀锌、化学镀金及合金、化学镀钯等, 镀层种类及组成不同, 性能、用途不同, 在机械、电子、石油、化工、汽车、航空等领域有重要应用^[2~13]。

通过调整化学镀镍基合金组成, 可得到镍基二元合金、镍基三元合金等具有高硬度、高耐蚀性、良好可焊性、装饰性和独特磁性的化学镀层, 是化学镀领域用途最广、用量最大的代铬技术。还原剂包括次磷酸钠、硼氢化钠、有机硼化物等。目前化学镀镍磷二元合金工业化应用趋于成熟, 国内外科技人员主要在如何降低环境污染、延长镀液使用寿命、实现资源循环利用、装备自动化以及与不同基材的适应性等方面开展研究与开发。通过共沉积制备三元合金及多元合金, 可以获得一些具有特殊性能的镍基镀层, 如镍钴磷可以提高镀层的磁性能、镍钨磷可提高镀层的硬度与耐磨性、镍锡磷可提高镀层的可焊性、镍基稀土镀层表现出优异的耐蚀性和特殊功能, 因此化学镀多元镍基合金研究具有很大空间, 通过多元合金的共沉积, 即便含量甚微, 也可能发挥独特的作用。

1.1 低污染化学镀镍磷合金

降低化学镀镍磷合金镀液对环境的污染, 主要在于稳定剂和促进剂的选择。因

为目前所使用的化学镀镍磷合金主盐一般为硫酸镍、氯化镍或醋酸镍，络合剂多为乳酸、柠檬酸（钠）、苹果酸等羟基羧酸的组合，而稳定剂、促进剂种类较多，如何选择使用环境友好型稳定剂与促进剂，避免使用对环境对人体危害大的重金属类稳定剂和含氟离子促进剂，是环保型化学镀镍磷合金的一个重要研究内容。

图 1-1 为丙酸对以乳酸-柠檬酸为主络合剂的化学镀镍磷合金体系的影响。图 1-1(a)~(d) 分别为不同浓度丙酸对化学镀镍磷体系镀层沉积速度、镀层孔隙率、镀液稳定性和镀层显微硬度的影响。由图 1-1 看出，用量在 2mL/L 时丙酸对镀层沉积的加速作用最显著，镀液钯盐催化分解稳定性高，但也导致了镀层孔隙率提高、显微硬度减小；当用量为 4~6mL/L 时，镀层沉积速度略有下降，但镀层孔隙率显著减小、硬度增加，镀液稳定性下降。综合考虑，丙酸用量为 4~6mL/L 效果最好，镀液稳定性可以通过其他稳定剂弥补。从图 1-1 还可以看出，少量丙酸对化学镀镍磷合金镀液有稳定作用，可能是丙酸对镀液中产生的微量催化活性粒子有捕获作用，减少了分解形核点，但用量增大时，丙酸对次磷酸根离子中氢与磷原子的解离作用增强，主要起促进作用。

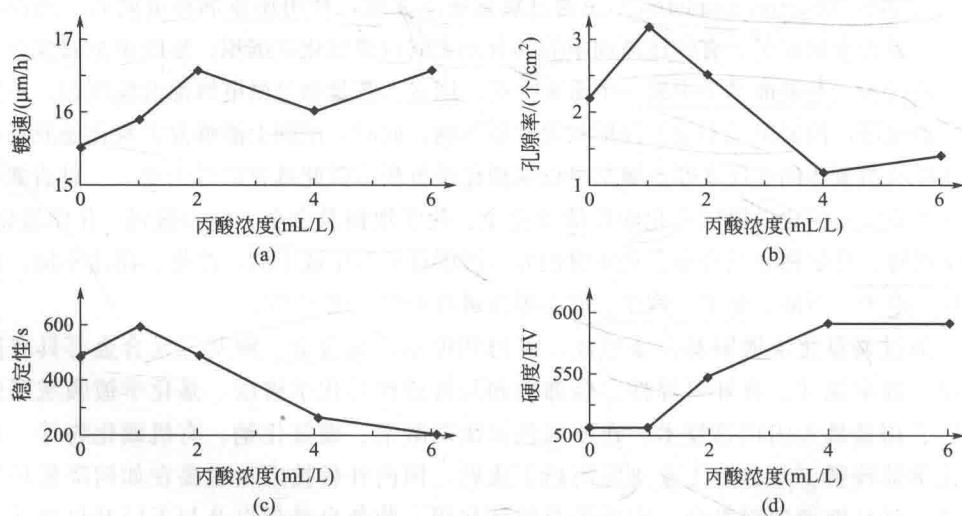


图 1-1 丙酸对化学镀镍磷合金的影响

图 1-2 为丁二酸对化学镀镍磷合金的影响。由图 1-2 看出，1~10g/L 试验用量范围内，丁二酸浓度对镀层沉积速度、镀层显微硬度影响较小，丁二酸的加入使镀速有所提高，显著提高了化学镀镍磷合金镀液的稳定性；当丁二酸含量在 2~10g/L 时，镀液氯化钯催化分解时间达到 1000~1500s。丁二酸对镀液稳定性的提高，主要是由于丁二酸与镍离子形成了络合物，减少了镀液中游离镍离子浓度。

图 1-3 是乙醇酸用量对化学镀镍磷合金的影响。随乙醇酸用量增大，镀速、镀液稳定性显著提高。当乙醇酸含量超过 5g/L 时，其对化学镀镍磷合金镀速与镀液稳定性影响程度远大于丙酸和丁二酸的影响，当用量达到 9g/L 时，镀速超过

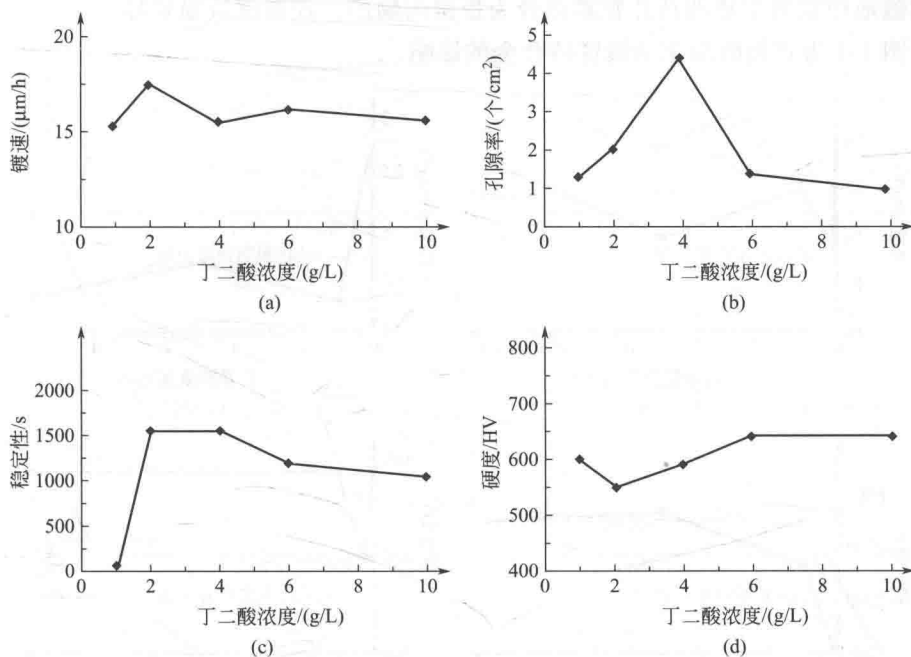


图 1-2 丁二酸对化学镀镍磷合金的影响

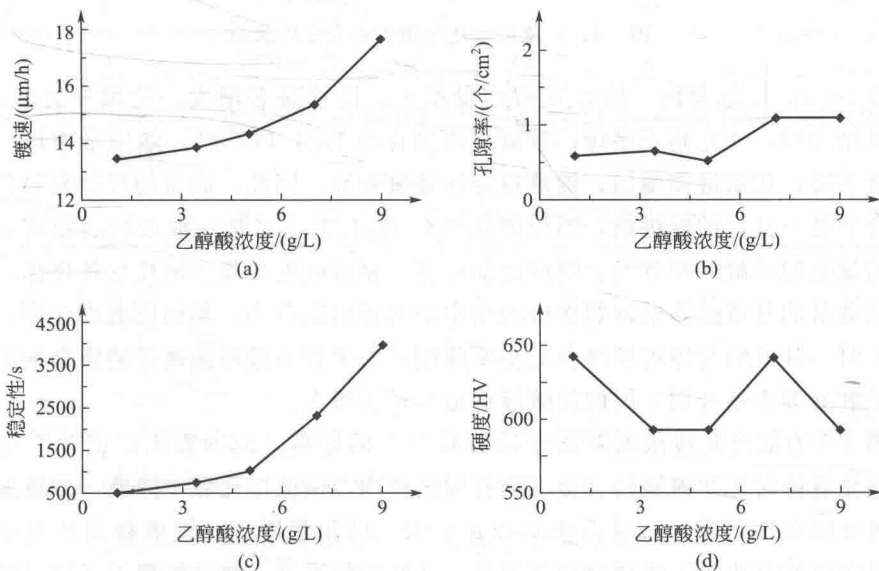


图 1-3 乙醇酸浓度对化学镀镍磷合金镀液及镀层性能影响

18 $\mu\text{m/s}$, 稳定性达到 4500s; 随乙醇酸用量增加, 镀层显微硬度较高且变化较小。因此乙醇酸是化学镀镍磷合金中很好的稳定剂与促进剂, 这可能与其羧基结构有关, 自身具有很好的活性, 可以加速次磷酸根离子中氢与磷原子的断裂, 同时又可

以与镀液中瞬间生成的活性颗粒结合为稳定的物质，提高镀液稳定性。

图 1-4 为甘氨酸对化学镀镍磷合金的影响。

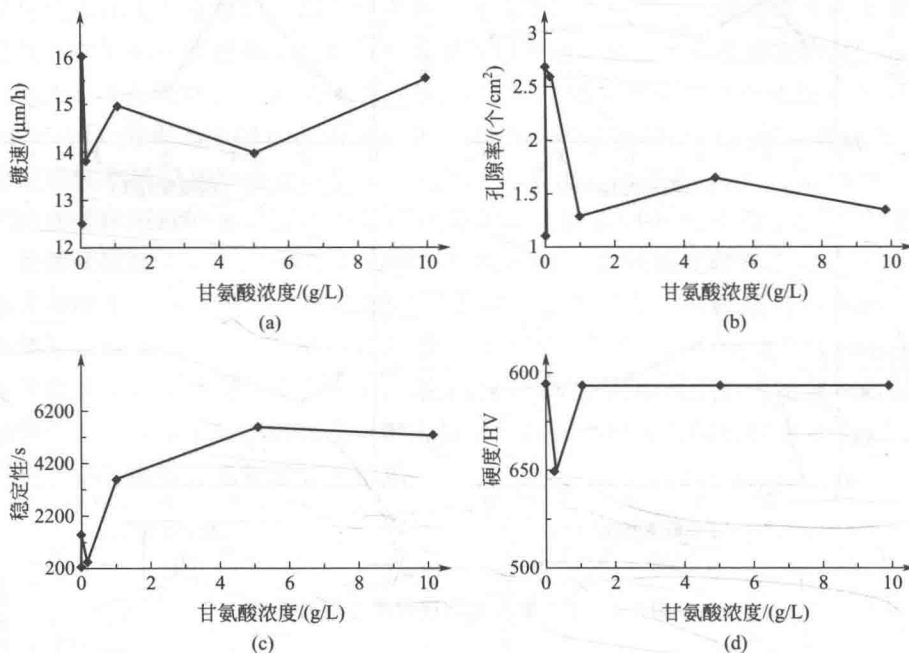


图 1-4 甘氨酸对化学镀镍磷合金的影响

在 0~1g/L 范围内，随甘氨酸用量增大，镀速显著增大，孔隙率显著降低，浓度再增加时，变化趋于平缓；甘氨酸浓度在 0.1g/L 以下时，随用量增加，镀液稳定性下降，用量继续增加，镀液稳定性显著提高。因此，微量的甘氨酸对化学镀镍磷合金是一良好的促进剂，当浓度高于 0.1g/L 时，又是一种很好的稳定剂，使镀液的氯化钯分解时间延长、镀层更加致密、显微硬度提高。出现这种规律，主要原因是微量的甘氨酸能够减弱次磷酸根中磷与氢的结合力，起到促进剂作用，当用量增大时，甘氨酸与镍离子络合起主要作用，由于甘氨酸与镍离子的络合稳定常数远大于乳酸等主络合剂，因此使镀液稳定性显著增大。

图 1-5 为氟化氢铵浓度对化学镀镍磷合金的影响。由图看出，试验浓度范围内，氟化氢铵对化学镀镍磷合金沉积有加速作用，使镀层孔隙率降低，微量氟化氢铵使镀液稳定性下降，用量高于 0.25g/L 时，随用量增加，镀液稳定性提高。因此，氟化氢铵对化学镀镍磷合金沉积是一良好的促进剂，微量氟离子可对基体起到活化作用，使沉积速度加快，镀液稳定性略有下降，但氟离子浓度适当增高时，可能是氟离子与镀液中活性颗粒的络合稳定作用，增加了镀液的稳定性。

表 1-1 是 KI 对化学镀镍磷合金影响的实验数据。由表 1-1 看出，KI 对化学镀镍磷合金镀液的稳定作用极其显著，镀液中添加量达到 3mg/L 时，氯化钯分解时

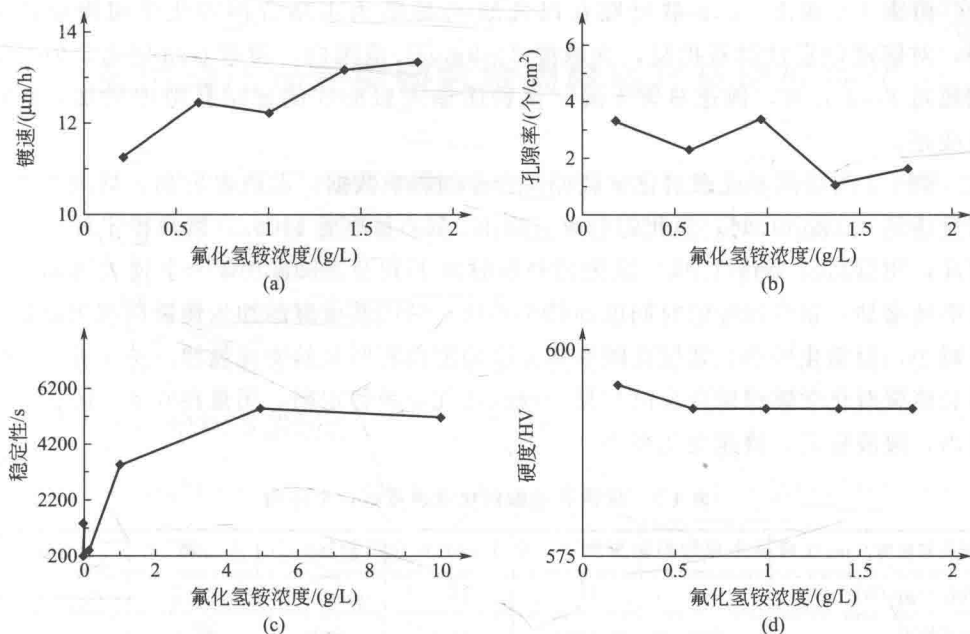


图 1-5 氟化氢铵浓度对化学镀镍磷合金的影响

间由 300s 增长至 2100s, 随着用量增加, 氯化钯分解稳定性提高, 但变化趋于缓慢; KI 加入后, 镀层沉积速度下降, 随着 KI 用量增多, 镀速呈下降趋势, 镀层显微硬度变化较小, 镀层孔隙率总体呈上升趋势, 这可能与镀层厚度减小有关。实验数据可以看出, KI 是一种优异的环保型稳定剂, 综合考虑 KI 的影响, 其用量建议在 3~14mg/L 范围。

表 1-1 KI 用量对镀液、镀层性能影响

KI 用量/(mg/L)	0	3	5	8	10	14
镀速/($\mu\text{m}/\text{h}$)	18.4	18.0	16.2	16.0	15.7	15.0
稳定性/s	300	2100	2400	2900	3060	3120
孔隙率/(个/ cm^2)	0.67	0.44	1.44	1.44	1.7	1.4
硬度/HV	509	570	490	620	509	530

表 1-2 是 α, α -联吡啶对化学镀镍磷合金影响的实验数据。

表 1-2 α, α -联吡啶对镀液及镀层性能影响

联吡啶用量/(mg/L)	0	2	5	8	10	12
镀速/($\mu\text{m}/\text{h}$)	18.0	17.8	19.2	19.2	16.4	14.1
稳定性/s	300	120	120	60	180	120
孔隙率/(个/ cm^2)	0.67	2.2	1.1	2.2	1.22	1.56
硬度/HV	509	460	490	460	509	530

由表 1-2 看出， α,α -联吡啶在以乳酸-柠檬酸为主络合剂的化学镀镍磷体系中，对镀液稳定性没有提高，在浓度 2~8mg/L 范围内，镀速有所提高，但当浓度超过 8mg/L 时，镀速显著下降，该物质加入后形成的镀层孔隙率增加，耐蚀性变差。

表 1-3 为烯丙基硫脲对化学镀镍磷合金的影响数据。由该表看出，烯丙基硫脲用量达到 0.5mg/L 时，氯化钯分解时间由 350s 上升至 1400s，镀液稳定性大幅度提高；用量达到 2mg/L 时，氯化钯分解时间上升至 2640s，有一个较大增幅；浓度继续增加，氯化钯分解时间增加趋于平缓。烯丙基硫脲的加入使镀层沉积速度趋于减小，但变化较小，镀层孔隙率和显微硬度没有明显的变化规律。由上看出，烯丙基硫脲对化学镀镍磷合金沉积是一种性能优异的稳定剂，用量在 0.5~3mg/L 范围内，镀液稳定，镀速变化很小。

表 1-3 烯丙基硫脲对化学镀镍磷合金影响

烯丙基硫脲/(mg/L)	0	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0
镀速/($\mu\text{m}/\text{h}$)	18.6	15.6	16.3	16.3	16.2	15.7
稳定性/s	350	1400	1650	2640	2600	3000
孔隙率/(个/ cm^2)	1.3	0.67	1.0	0.56	1.2	0.78
硬度/HV	520	600	640	594	600	594

表 1-4 为上述三种稳定剂复合后对化学镀镍磷合金性能的影响。由表看出，不同稳定剂复合后，对镀液稳定性提高有不同程度协同作用，其中 KI 与烯丙基硫脲复合后，稳定性大幅度提高，镀层耐蚀性好，孔隙率低，但镀速较慢。三者复合后 PdCl_2 稳定试验可达 6h 不变色，镀层综合性能优异。

表 1-4 不同稳定剂复合时镀层及镀液性能

KI /(mg/L)	α,α -联吡啶 /(mg/L)	烯丙基硫脲 /(mg/L)	镀速 /($\mu\text{m}/\text{h}$)	孔隙率 /(个/ cm^2)	稳定性 /s	硬度 /HV
8	5		18.1	5	3140	544
8		2	14.7	0.11	>10800	604
	5	2	15.0	1.3	>7200	594
8	2	1	16.7	>21000	0.33	644

根据前面研究结果，低污染化学镀镍磷合金可以采用以下工艺规范： NiSO_4 20~25g/L， NaH_2PO_4 25~30g/L，乳酸 15~20mL/L，柠檬酸钠 2~5g/L， $\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 8~15g/L，丁二酸 2~4g/L，甘氨酸 0.1~0.2g/L，氟化氢铵 0.2~0.6g/L，复合稳定剂适量。85℃、 $\text{pH}=4.8\sim 5.0$ 时，初时镀速在 16 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上，镀层硬度 550~650HV。

1.2 低污染化学镀镍磷合金物料消耗及添加规律

化学镀 Ni-P 合金技术的核心是镀液配方和镀液的补充维护,二者相辅相成,缺一不可。化学镀 Ni-P 合金镀液在使用过程中,各有效成分不断消耗, pH 值发生变化,必须及时添加与调整,以维护镀速和镀液的稳定。目前,化学镀 Ni-P 合金镀液中能直接检测的成分只有 Ni^{2+} 、 H_2PO_2^- ,其他成分则无法用简单方法测定。为此,必须明确稳定剂、促进剂等物料消耗与 Ni^{2+} 、 H_2PO_2^- 消耗间的关系。

1.2.1 物料消耗添加规律

为研究不同物料的消耗添加规律,设计了表 1-5 的正交优化试验因素水平表。

表 1-5 化学镀镍磷合金物料添加正交优化试验因素水平表

因素 水平	乳酸 A/%	柠檬酸 B/%	丁二酸 C/%	乙酸钠 D/%	促进剂 E/%	稳定剂 F/%
1	20	2	4	4	2	3
2	30	3	6	10	5	4
3	40	4	8	15	10	6

注:各物质添加量为硫酸镍消耗量的比例。

(1) 以镀液的使用周期数为考核指标优化

以镀液使用周期数为考核指标的优化实验及结果如表 1-6 所示。由表看出,方案 2、8、9、11、12、15、17、18 的使用周期数均大于 8,其中 11 和 17 的使用周期数超过 9。其余添加方案中,周期数小于 8 的原因是,方案 3、4、5、6、7 由于稳定剂添加比例过高,导致镀液“中毒”,方案 1、10、13、14、16 由于络合剂添加比例不当,导致主盐络合不完全而出现“翻槽”现象,使镀液失效。

表 1-6 $\text{L}_{36}(18)$ 正交优化实验及结果表

因素 方案	乳酸 A/%	柠檬酸钠 B/%	丁二酸 C/%	乙酸钠 D/%	促进剂 E/%	稳定剂 F/%	周期数
1	20	2	4	4	2	0.3	4.6
2	30	3	6	10	5	0.4	8.5
3	40	4	8	15	1	0.6	2.7
4	20	2	8	10	1	0.6	2.8
5	30	3	6	15	2	0.4	2.8
6	40	4	4	4	5	0.6	2.8

续表

因素 方案	乳酸 A/%	柠檬酸钠 B/%	丁二酸 C/%	乙酸钠 D/%	促进剂 E/%	稳定剂 F/‰	周期数
7	20	3	4	15	5	0.6	2.8
8	30	4	6	4	1	0.4	8.4
9	40	2	8	10	2	0.6	8.4
10	20	4	8	10	5	0.4	5.5
11	30	2	4	15	1	0.6	9.2
12	40	3	6	4	2	0.6	8.9
13	20	3	8	4	1	0.6	6.0
14	30	4	4	10	2	0.6	6.5
15	40	2	6	15	5	0.4	8.8
16	20	4	6	15	2	0.6	6.3
17	30	2	8	4	5	0.6	9.4
18	40	3	4	10	1	0.4	8.2
K ₁	4.67	7.20	5.68	6.68	6.25	6.38	—
K ₂	7.47	6.20	7.28	6.65	6.30	6.87	—
K ₃	6.63	5.37	5.80	5.43	6.22	5.52	—
R	2.80	1.83	1.60	1.25	0.08	1.35	—

按使用周期优化的直观图见图 1-6，优化结果见表 1-7，各因素对提高周期数的作用的影响因子大小依次为：乳酸>柠檬酸钠>丁二酸>稳定剂>乙酸钠>促进剂。

表 1-7 使用周期优化的因素水平结果

因素	乳酸	柠檬酸钠	丁二酸	乙酸钠	促进剂	稳定剂
水平	2	1	2	1	1	2
添加量	30%	2%	6%	4%	2%	0.4‰

(2) 以镀速为考核指标优选

计算每种添加方案在各个周期的平均镀速，选取表 1-6 中初选出的周期数超过 8 的 8 种方案比较，如图 1-7 所示。

由图 1-7 可以看出，镀速随着周期数的增加出现较大波动，总体趋势是逐渐降低的。2、8、9、18 号方案在施镀 4~6 周期后镀速只有第 1 周期的 40%~50%，如按此种方式施镀将会严重降低镀层质量，因此首先排除 2、8、9、18 号方案。11 和 17 号方案虽然周期数超过 9，但曲线起伏较大，第 12、15 号方案曲线相对平缓，镀速衰减较慢，有利于延长镀液寿命，提高镀层质量。

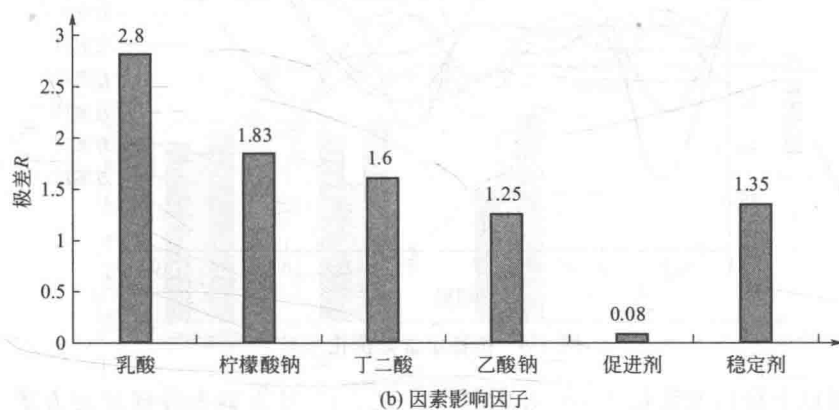
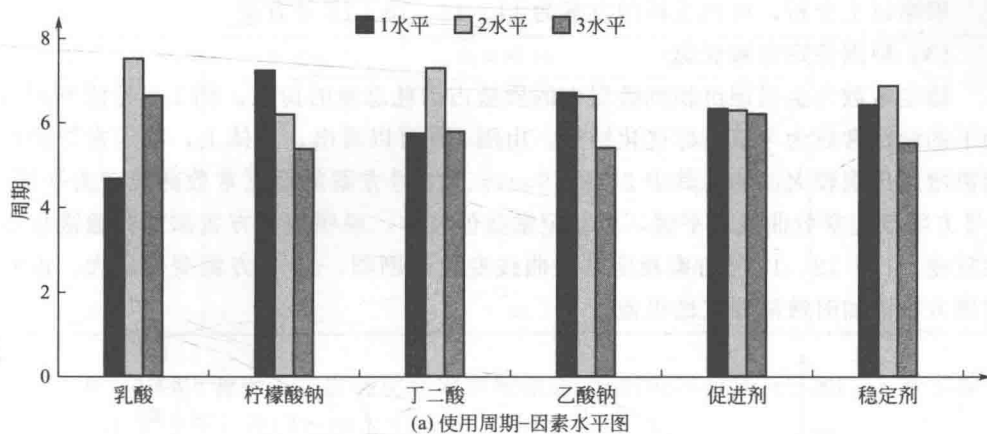


图 1-6 使用周期优化的直观图

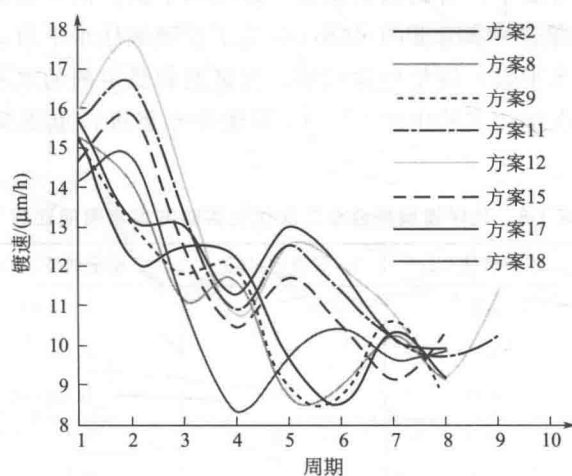


图 1-7 按镀速为考核指标优化结果

根据以上分析，可供选择的方案为 11、12、15、17 号方案。

(3) 根据稳定常数优选

稳定常数为金属镍沉积到镀层中的质量占消耗总量的份数。图 1-8 是按不同周期下的稳定常数为考核指标优化结果。由图 1-8 可以看出，总体上，稳定常数随周期数增加出现较大波动，其中 2、8、9、15、18 号方案的稳定常数曲线较为平缓，2 号方案稳定常数曲线最平缓，但稳定常数值较小，说明按该方案添加时镀液稳定性较差。11、12、17 号方案稳定常数曲线变化最剧烈，17 号方案变化最大，说明按该方案添加时镀液稳定性很差。

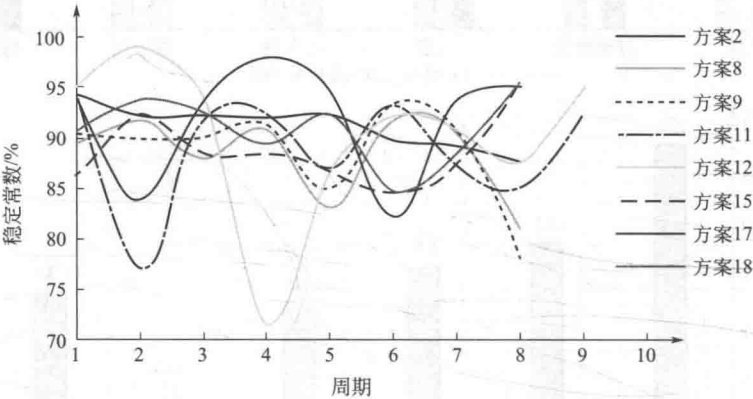


图 1-8 按稳定常数优化结果

根据以上分析及优化结果，显而易见，12、15 号方案为较理想的方案，后者更优。

由于上述优化方案中，有的因素找到了最佳水平值，而柠檬酸钠最佳水平是三水平中的最低值，有进一步降低的可能性，为了找到最佳水平值，固定乳酸、丁二酸和乙酸钠的优化水平数，调整柠檬酸钠、促进剂和稳定剂的水平数值，进行二次优化。同时，对一次优化实验中的 12、15 和优化方案进行重现实验。试验方案及数据见表 1-8。

表 1-8 化学镀镍磷合金二次优化实验方案及周期数据

试验号	柠檬酸钠/%	促进剂/%	稳定剂/%	周期
1	0.2	5	0.1	6.4
2	1.0	15	0.2	6.9
3	2.0	20	0.3	12.0
4	0.2	15	0.3	7.1
5	1.0	5	0.1	6.5
6	2.0	20	0.2	9.1
7	0.2	20	0.3	12.2