

王诚训 张义先 编著

镁铬铝系

耐火材料



冶金工业出版社

镁铬铝系耐火材料

王诚训 张义先 编著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1995

图书在版编目 (CIP) 数据

镁铬铝系耐火材料/王诚训, 张义先编著. —北京: 冶金工业出版社, 1995. 12

ISBN 7-5024-1818-0

I. 镁… II. ①王… ②张… III. ①镁质耐火材料②铬质耐火材料③高铝质耐火材料 IV. TQ175.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 23505 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京社科印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995 年 12 月第 1 版, 1995 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.5 印张; 148 千字; 170 页; 1-3600 册

9.80 元

序 言

MgO-Cr₂O₃ 系和 MgO-MgO · Al₂O₃ 系耐火材料都已有比较长的历史，并且达到了很高的水平；MgO-MgO · (Al_x, Cr_{1-x})₂O₃ 系耐火材料虽然起步稍晚，但近年来，无论是基础理论研究，还是实际生产应用，都迅速达到了比较完善的程度。遗憾的是始终没有这方面的系统的著作面世。

正是基于这种情况，本书分 MgO-Cr₂O₃ 系、MgO-MgO · Al₂O₃ 系和 MgO-MgO · (Al_x, Cr_{1-x})₂O₃ 系三部分，全面地阐述了镁铬铝系耐火材料的发展历史、基础理论、制造技术、性能特点和应用情况等。

在本书的编写过程中，得到了高心魁、宋振中、孙学孔、林钧洋、鞠铁男、林艳、李宏、杜艳丽、王华荣等同志的热情支持和协助。在此，作者向他们表示衷心的感谢。

书中资料、图、表，除作者本人的科研成果外，大都注明了其来源（年代和作者），只有一少部分来源不详，未能注明，请读者谅解。

尽管作者尽了很大努力，并数次修正，但因水平所限，书中错误和不当之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

作 者

1995 年 5 月 28 日

目 录

1 MgO-Cr₂O₃ 系耐火材料

1.1	MgO-Cr ₂ O ₃ 系耐火材料的发展历史	1
1.2	与 MgO-Cr ₂ O ₃ 系耐火材料有关的相平衡	2
1.2.1	Cr-O 系统	2
1.2.2	含 Cr ₂ O ₃ -MgO 的多元系统	3
1.2.3	R ₂ O ₃ 的溶解-脱溶作用	28
1.2.4	B ₂ O ₃ 对 MgO-Cr ₂ O ₃ 系耐火材料高温性能 的影响	30
1.3	C/S 比对 MgO-Cr ₂ O ₃ 系耐火材料性能的影响	31
1.4	传统的 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖	39
1.5	直接结合 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖	45
1.5.1	直接结合 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖的生产	46
1.5.2	铬矿类型对 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖性能的影响	49
1.5.3	铬矿粒度的选择	52
1.5.4	R ₂ O ₃ 在方镁石、尖晶石和硅酸盐相中的溶解	53
1.5.5	耐蚀性与热稳定性的关系	56
1.5.6	添加剂对 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖性能的影响	58
1.6	特种 MgO-Cr ₂ O ₃ 砖	68

2 MgO-MgO · Al₂O₃ 系耐火材料

2.1	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料的发展历史	78
2.2	尖晶石矿物	81
2.3	与 MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料有关的相平衡	85
2.3.1	与 MgO · Al ₂ O ₃ 有关的二元系统	85

2.3.2	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ -硅酸盐三元系统	88
2.3.3	含 MgO · Al ₂ O ₃ 的三元系统	92
2.3.4	含 MgO · Al ₂ O ₃ 的四元系统	95
2.4	尖晶石的合成方法	105
2.4.1	电熔尖晶石	105
2.4.2	烧结尖晶石	106
2.4.3	活性尖晶石	108
2.4.4	高密度尖晶石	108
2.5	MgO-Al ₂ O ₃ 系物料的烧结	109
2.6	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料的组成	117
2.7	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料的生产	125
2.7.1	MgO/MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料	126
2.7.2	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料	130
2.7.3	氧化物加强的 MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料 ..	135
2.7.4	尖晶石耐火材料	139
2.8	MgO-MgO · Al ₂ O ₃ 系耐火材料的应用	140
2.8.1	在炼钢平炉上的应用	140
2.8.2	在盛钢桶上的应用	141
2.8.3	在水泥回转窑上的应用	145
2.8.4	在玻璃窑蓄热室上的应用	150
2.8.5	用作火焰喷补料	154

3 MgO-MgO · (Al_x, Cr_{1-x})₂O₃ 系耐火材料

3.1	开发 MgO-MgO · (Al _x , Cr _{1-x}) ₂ O ₃ 系耐火材料的 依据	155
3.2	制砖工艺	157
3.3	显微结构	157
3.4	关于 Cr ₂ O ₃ 的加入问题	162
3.5	一种 MgO-MgO · (Al _x , Cr _{1-x}) ₂ O ₃ 系耐火材料 在平炉顶的应用	164

1 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料

1.1 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的发展历史

在 1913~1915 年,将铬矿和镁砂搭配起来生产了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖,而稳定生产烧成的或者化学结合不烧成的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖大约在 1935 年。在此期间侧重于生产 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 砖,即铬矿含量较高的砖。随后的制砖则包括镁砂-铬矿可用比例的整个范围。

镁砂-铬矿配合的耐火材料比二端元材料优越,高温体积稳定性好,对温度急变不敏感,高温强度大;同时,由于它们的化学性质呈碱性,被迅速地推广应用。特别是含镁砂约 55%~65%和铬矿约 45%~35%的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖先后经过约 20 年的发展,便迅速地取代了平炉和电炉中的许多旧产品。

第二次世界大战后,欧洲等许多国家为了提高平炉钢产量而强化了冶炼操作,使得硅砖平炉炉顶不能胜任,在采用喷枪吹氧时更是如此。

大约在 1955 年以后,美国、英国和欧洲各国迅速往碱性平炉炉顶过渡,1959 年完成了直接结合 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖的首批研究工作。许多工作都已证实,用高温(1700℃)烧成和降低 SiO_2 含量(至约 2%)的方法可以制得优质材料。约在 1962 年,直接结合 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖投入了市场。由于该材料的高温强度远比传统烧成的或者化学结合不烧成的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖好,因此在电炉和平炉中得到了广泛的应用。

目前,耐火材料工业生产各种成分的含铬碱性耐火材料,已有镁铬质、铬镁质、电熔铬尖晶石质、镁橄榄石铬质和铬橄榄石质等许多制品。

但是,自 80 年代后期以来,世界上的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的使用量却下降了。美国开始限制铬矿的进口,并相应减少 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的生产量。日本的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的生产量,1986 年比 1981 年少了 $1/3$ 。 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料生产量下降的原因,主要是铬矿价格上涨太快,导致成本增加太多,其次是在多数使用 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系材料的条件下,都能被效果较好的 MgO-C 系耐火材料所代替。

目前,耐火材料工业铬矿的用量只占世界铬矿总量的 8%,其数量份额是很少的。而 60 年代耐火材料行业的铬矿用量比 1990 年高 2~3 倍以上。世界上, SiO_2 含量低的铬矿主要用于黑色冶金、有色冶金和化学工业用优质 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的生产。由于世界上高品位铬矿储量很少(铬矿在世界上的储量也很有限),导致黑色冶金用 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料减少,以致使生产厂家去寻找解决能取代 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的其他种类材料。

$\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料生产和应用量减少的直接原因是在生态学上有害的 CrO_3 形成于耐火材料的相界,在铬矿与碱、 CaO 、 BaO 和 SiO_2 等氧化物接触时, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的转变在空气中加快,它对人们的健康有害。因此,都主张限制甚至取消 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的生产 and 应用。不过,正如第 33 届国际耐火材料研讨会(1990)所指出的,对于炉外精炼用耐火材料来说,最耐侵蚀的耐火材料依然是镁铬砖。此外,有色冶金(特别是铜冶炼工业)用耐火材料除了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料之外,目前,尚无更合适的取代材料。因此, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料仍然是耐火材料工业中一种重要的材料。

1.2 与 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料有关的相平衡

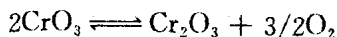
1.2.1 Cr-O 系统

铬与氧可以形成一系列氧化物,一般能稳定存在的氧化物为: Cr_2O_3 和 CrO_3 。其中, Cr_2O_3 是重要耐火材料组分。此外,在 Cr-O 系中还有许多不是耐火材料组分的不稳定的化合物:如 Cr_3O_8 、

CrO ($t_{\text{熔}}=1723^{\circ}\text{C}$)、 Cr_3O_4 、 CrO_2 ($t_{\text{分解}}=477^{\circ}\text{C}$)、 Cr_5O_{12} ($t_{\text{分解}}=547^{\circ}\text{C}$)、 Cr_2O_5 ($t_{\text{分解}}=380^{\circ}\text{C}$)、 Cr_3O_{21} ($t_{\text{分解}}=367^{\circ}\text{C}$) 和 $\text{CrO}_{2.9}$ ($t_{\text{分解}}=237\sim 277^{\circ}\text{C}$)。它们依氧分压和温度的不同,可转变成 Cr_2O_3 和 CrO_3 ,其数量取决于材料的种类。

根据氧的浓度, Cr-O 系可以分为 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$ 两个子系。N. C. 考哈克 (Kauhapckk, 1977) 等认为,在 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 子系中, 1660°C 熔化的共结晶组成 ($\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3=20/80$) 很接近 CrO 的组成。

当加热 CrO_3 时将会按下式分解并析出 O_2 :



在高温下, Cr^{3+} 会部分地转变为 Cr^{2+} , 使 Cr_2O_3 的熔点下降。所以, Cr_2O_3 的熔点在 $2265\sim 2330^{\circ}\text{C}$ 之间。 CrO 熔点为 $1640\sim 1727^{\circ}\text{C}$, CrO_3 熔点为 188°C 。

以上说明,铬的氧化物对氧分压和温度都很敏感。例如 Cr_2O_3 在还原气氛中会还原为 CrO 或 Cr ,而在氧化气氛中又会氧化为 CrO_3 。

1.2.2 含 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的多元系统

$\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料是用镁砂和铬矿配合生产的一种碱性耐火材料,它的组成实际上属于 $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 七元系统。组成铬矿颗粒的矿物为铬铁矿尖晶石,又称铬尖晶石,即 $(\text{MgO}, \text{FeO})(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$,它基本上是 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 四种尖晶石固溶体。这四种尖晶石在 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 四元系统中的位置如图 1-1 所示,其熔点分别为:

$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 2400°C ; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 2105°C ; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 2160°C ; 和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 1780°C 。都是高熔点耐火的复合氧化物。

1.2.2.1 无 SiO_2 系统

近代,由于很多铬铁矿尖晶石相平衡资料报道,该矿属于无 SiO_2 系统的固化和液化关系,所以先讨论这一部分相平衡问题。

(1) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系统。里鲍德 (Ribaud) 和米安 (Muan) (1964) 发表了在 $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:1$ 的气氛下的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系统的研

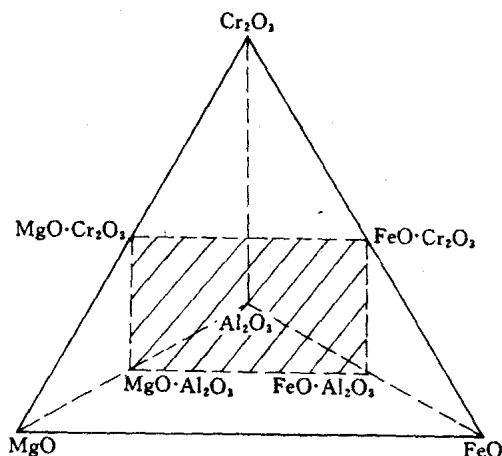


图 1-1 铬矿组成的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$
四面体的尖晶石矩形截面

究结果。1965 年,霍夫曼 (Hoffmann) 又绘制了与铁平衡的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系统的另一种相图形式。他们各自的相图如图 1-2 和图 1-3 所示。图 1-2 表明,其尖晶石组成约有 2100°C 峰值耐火度,只有接近 Cr_2O_3 本身的成分才超过它。

里鲍德和米安 (1964) 推断 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的熔点为 2160°C , 与查特吉 (Chatterjee) 和赛德赫 (Sidhu) (1947) 的结果一致。但 Cr^{3+} 在 1630°C 以上不稳定, 其中 Cr^{2+} 固溶于 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中。在 1300°C 时, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中固溶 CrO 的数量为 3wt%。因此, 与铁平衡的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系统在 1630°C 以上并不是真正的二元系统。

(2) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系统。米安和宗宫 (Somiya) (1960) 制作的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系平衡相图如图 1-4 所示。此相图表明了 在氧化性的条件下, 当 Fe_2O_3 中加入 Cr_2O_3 时, 氧化铁可以被亚铬酸铁所饱和的情形。图中标明了尖晶石的区域大致上是 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 间的固溶体范围。此结果与洛弗尔 (Lovell)、里格比 (Rigby) 和格林 (Green) (1964) 指出的 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 具有无限互溶性的结论是一致的。

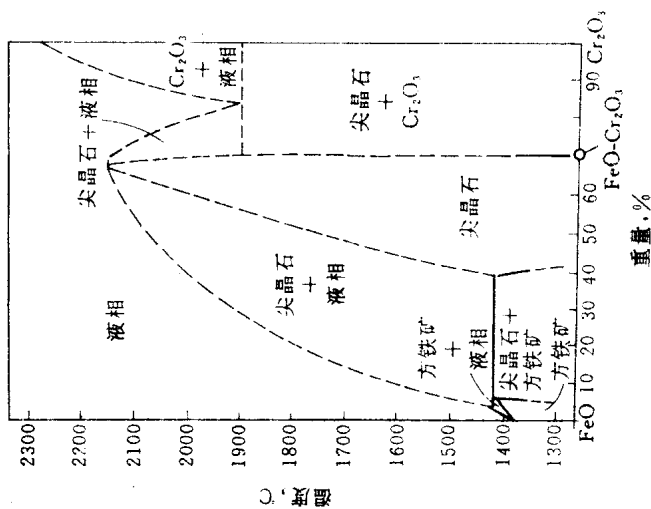


图 1-2 FeO-Cr₂O₃ 系统 ($\text{CO}_2/\text{H}_2=1/1$ 的气氛中)

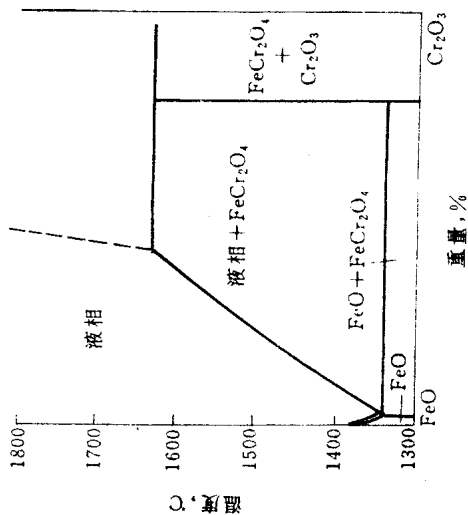


图 1-3 FeO-Cr₂O₃ 系统: 与铁平衡

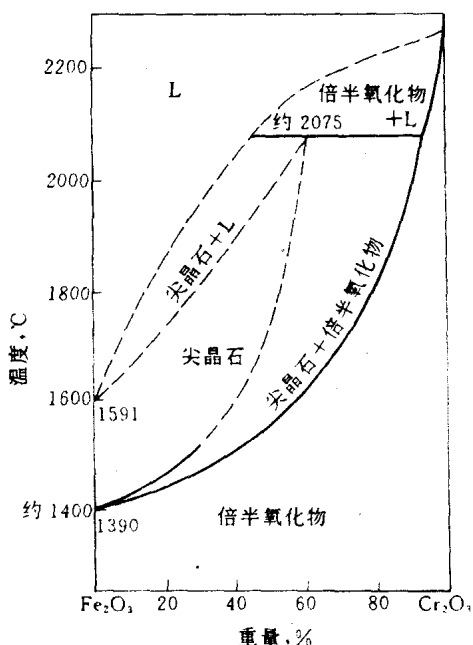


图 1-4 氧化铁- Cr_2O_3 系统在空气中的关系

图 1-4 还表明, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体区域的固化和液化温度在此范围内随 Cr_2O_3 含量的增加而升高。

(3) Cr_2O_3 - FeO - Fe_2O_3 系统。桂和米安 (1964) 研究了 1300°C 和不同固定氧分压下的 Cr_2O_3 - FeO - Fe_2O_3 系统相平衡问题, 他们制定的相平衡图如图 1-5 所示。此图表明, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体系列可含有三元固溶体; 并且, 尖晶石固溶体的组成决定于 Fe/Cr 比和氧分压。

洛弗尔 (Lovell)、里格比 (Rigby) 和格林 (Green, 1946) 指出, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 可以连续互溶, 如图 1-5 所示。

(4) Cr_2O_3 - Al_2O_3 系统。贝库 (Beighkuh)、艾图 (Iattuh) 和托波莫 (Topomoh) (1954) 曾研究过 Cr_2O_3 - Al_2O_3 二元系相平衡问题, 同时绘制了该二元系相平衡图, 图 1-6 是他们绘制的 Cr_2O_3 - Al_2O_3 二元相平衡图。该图表明, Cr_2O_3 - Al_2O_3 系可以形成连续固

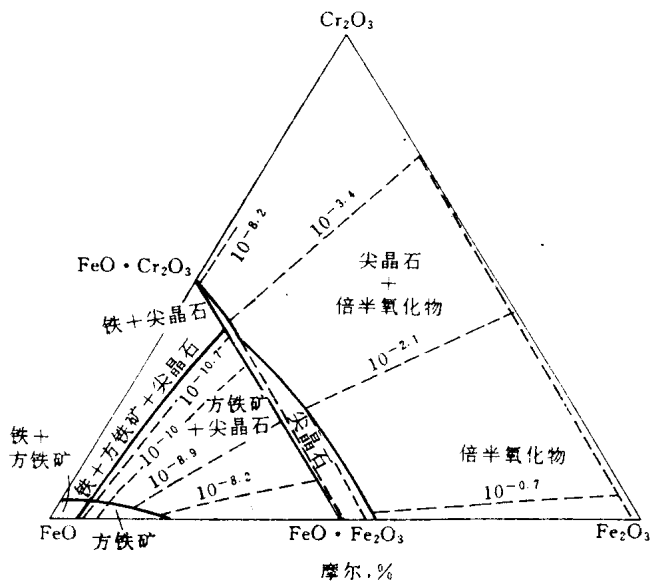


图 1-5 1300℃的 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统
(细虚线为氧分压等压线)

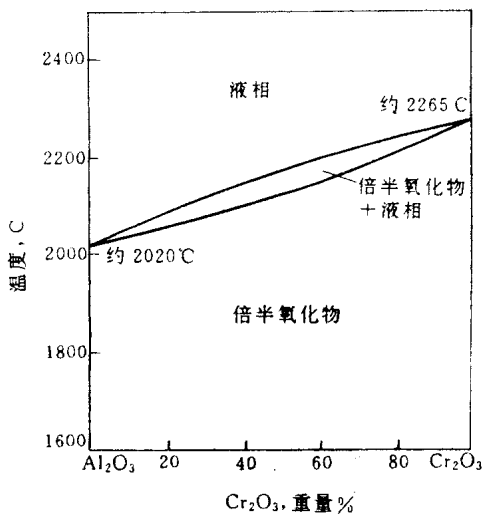


图 1-6 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统相图

熔体，在形成液相的组分与温度之间具有光滑的但为非线性的关系。

特普格姆库 (Tpechgmckuu) 和尤佩塔霍格 (Uepettahog) (1957) 指出， Cr_2O_3 - Al_2O_3 系统对探讨熔融氧化铬和铬质涂料是有重要价值的。

(5) MgO - Cr_2O_3 系统。 MgO - Cr_2O_3 系相平衡图如图 1-7 所示。其中子系 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元相图的区别如下：

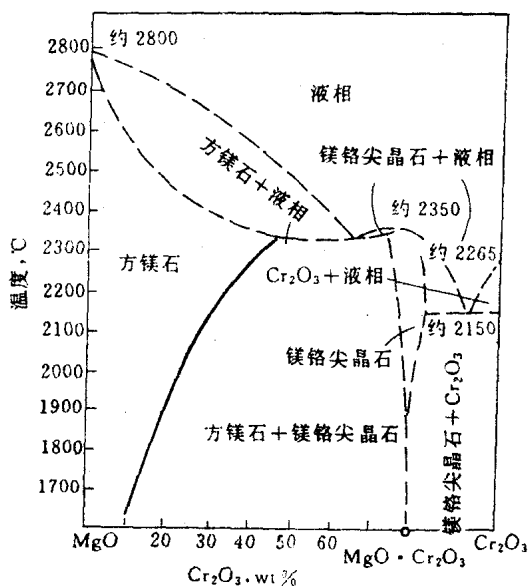


图 1-7 MgO - Cr_2O_3 相关系略图

1) MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 比 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的低共熔点温度高约 355°C ，表明前者比后者耐火度更高；

2) 在温度波动时， MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系发生的尖晶石相溶解-脱溶作用较 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系强烈。

(6) MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3 系统。 MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3 系平衡相图如图 1-8 所示。由于 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 以及 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{MgO} \cdot$

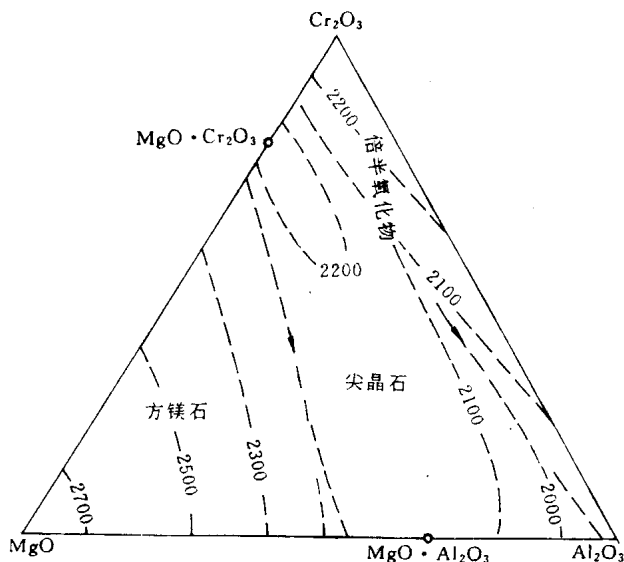


图 1-8 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统内在
液相线温度上的相关系

Cr_2O_3 能形成连续固溶体，所以在 $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系或在 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料中加入 Cr_2O_3 ，其开始出现液相的温度都有所提高。该图还表明，靠近尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相区的液相线和固相线的温度高出邻近区域约 100°C 。除此之外，在 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石系列中加入 MgO 时也会导致液相线温度上升，而且整个方镁石初晶区域的液相线和固相线的温度都在 1900°C 以上。

格雷斯科维克和斯塔比坎 (1968) 发表的 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系统的 1700°C 等温相图如图 1-9 所示。

在这样的高温下， $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石系列有相当大的三元范围，而且这样的高温尖晶石固溶体能通过一种介稳的单斜相脱溶出来。

洛弗尔等 (1946) 指出， $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有无限

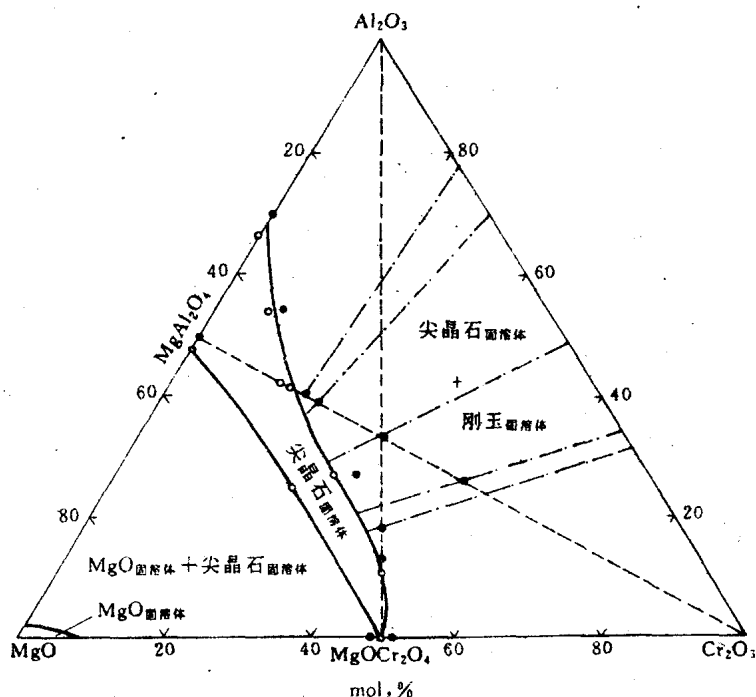


图 1-9 1700°C 的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统

互溶性，这与图 1-9 表明的结果是一致的。

(7) $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeFe}_2\text{O}_4$ 系统。该系统如图 1-10 所示 (厄尔默, 1964)。

图中的粗线条描画出每一四面体在给定条件下稳定的尖晶石固溶体组成的范围。它可用来确定哪一种铬-方镁石组成物具有最高的尖晶石氧化还原的稳定性。例如，一种在 $\text{MgO}-N$ 线上的铬-方镁石耐火材料配方比 $\text{MgO}-M$ 线上的配方有高得多的尖晶石稳定性，因为 M 点的尖晶石会在空气中氧化为倍半氧化物，或在低氧分压时，例如，同金属铁等共存时至少部分地还原为镁方铁矿型的相。

(8) $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统。厄尔默 (Ulmer) 和斯马瑟斯

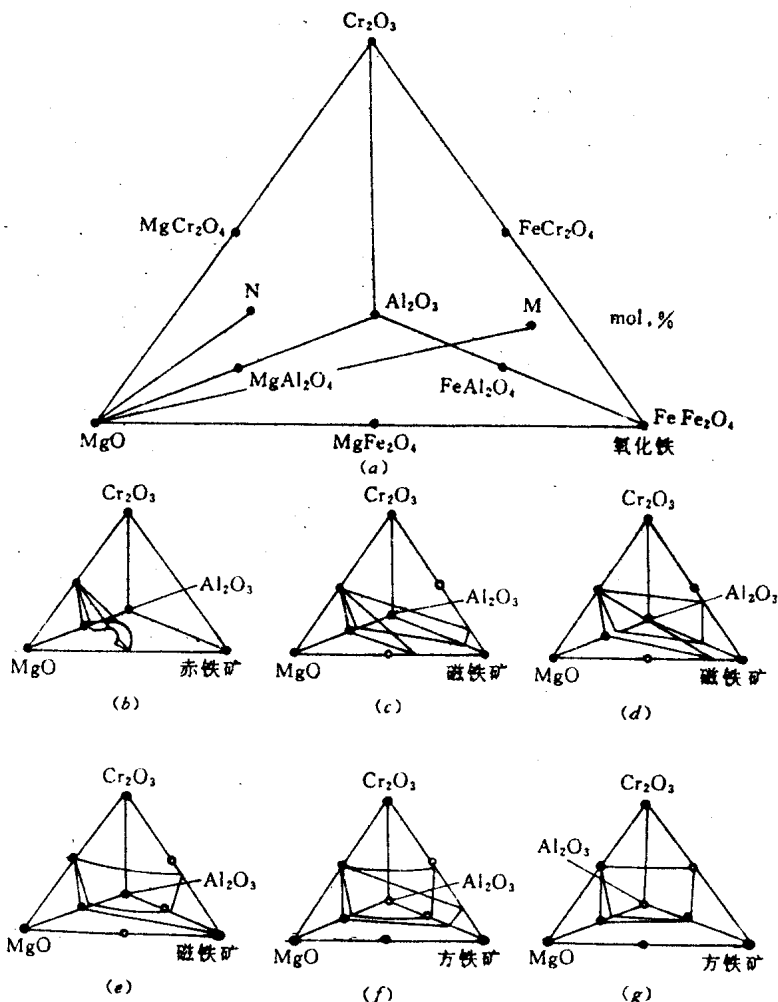


图 1-10 MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃-氧化铁系统在 1300°C 的
尖晶石氧化-还原稳定性

小圈为不稳定化合物；黑点为稳定化合物；粗线为稳定尖晶石固溶体轮廓线；a—1300°C；b— $p_{O_2}=10^{-35}$ Pa 或在空气中；c— $p_{O_2}=10^{-15}$ Pa， $CO_2/CO=10^4/1$ ；d— $p_{O_2}=10^{-45}$ Pa， $CO_2/CO=250/1$ ；e— $p_{O_2}=10^{-65}$ Pa， $CO_2/CO=30/1$ ；f— $p_{O_2}=10^{-85}$ Pa， $CO_2/CO=2/1$ ；g— $p_{O_2}=10^{-100}$ Pa， $CO_2/CO=1/1$