

浮法玻璃的原理和生产

黄 钧

洛 阳 玻 璃 厂
《 玻 璃 》 编 辑 部

浮法玻璃的原理和生产

黄 钧

江苏工业学院图书馆
藏书章

洛 阳 玻 璃 厂

《玻璃》编辑部

一九八七年七月

前 言

本文是根据国家建材局投资管理司的指示精神而写的。由于篇幅先有限制，仅能对浮法直接有关的原理和生产工艺进行简要的讨论，尚有不少重要的课题只得留待以后另行深入讨论。

浮法是英国人首先发明而且至今仍严加保密的专利。我国自行研究成功以及工业化生产浮法玻璃的过程中，必定在一些技术细节上与国外有所不同，虽然具有重大意义的创新还不够多，加上我国原来的平板玻璃工业还较落后，使得我国现在的浮法玻璃工业总的技术水平与国外先进水平比，仍有不少差距，但国内浮法的实践经验是很宝贵的，文中就有这些方面的叙述，因此建议本文仅在国内交流。

由于作者理论水平不高，近年来又没有全面系统参加浮法玻璃新厂的建设和生产，对国内浮法新的丰富实践缺少全面了解，所以文中一定有错误和遗漏之外，请批评指正。

作者 1987年5月

目 录

1. 浮法在平板玻璃制造史中的地位	
1.1 窗玻璃	(1)
1.2 磨光玻璃	(2)
1.3 浮法玻璃	(3)
1.4 历史的启示	(5)
2. 浮法原理	
2.1 液—液—气三相系统	(6)
2.2 重液	(12)
2.3 保护气体	(17)
2.4 保护气体中氧和硫对锡液的影响	(20)
2.5 轻液—玻璃组成和平整化	(22)
3. 浮法主要设备——锡槽	
3.1 长和宽	(27)
3.2 温度和加热	(31)
3.3 锡槽气密性	(33)
3.4 锡液深度及锡液面位置	(34)
3.5 槽底	(35)
3.6 流道流槽和闸板	(40)
3.7 其它	(43)
4. 浮法工艺操作要点	
4.1 玻璃液流量控制	(43)
4.2 引头子	(46)
4.3 断板和满槽	(47)
4.4 玻璃带跑偏和耍龙	(48)

4.5	改变厚度	(51)
4.6	锡槽密封	(53)
5. 特殊事故的预防和处理		
5.1	漏锡	(54)
5.2	槽底砖浮起	(55)
5.3	爆炸	(60)
5.4	槽底冒泡	(62)
5.5	其他	(65)
6. 浮法生产的特点——与引上法对比		
6.1	优点	(66)
6.2	缺点	(67)
6.3	浮法玻璃的稳产高产	(68)
7. 浮法玻璃的特征缺陷		
7.1	掉锡点	(71)
7.2	热加工虹彩	(74)
7.3	沾锡	(75)
7.4	雾点	(77)
7.5	玻璃表面黄褐色	(78)
7.6	成形不完善的缺陷	(79)
7.7	在锡槽出口端产生的缺陷	(77)
7.8	玻璃液本身质量不佳产生的缺陷	(81)
8. 浮法玻璃表面组成和特性		
9. 展望		
参考文献		
附录：锡与常见金属(元素)相图		

1、浮法在平板玻璃制造史中的地位

平板玻璃及其加工制品是当今建筑物、交通工具中很重要的材料之一，也是人们在日常生活中的重要用品。如果没有平板玻璃，很难想象建筑物和交通工具会发展成什么样子，又给人们的生活带来多少不便。古代没有玻璃镜子时，是用铜片磨光后做镜子的，所以唐太宗说：“以铜为鉴可正衣冠”；清朝初期玻璃镜子是从国外进口的，民间还没有普及，所以《红楼梦》里刘姥姥游大观园时闹了笑话；以前因为没有平板玻璃，房屋的窗子里是用纸糊的，今天我们仍然可以见到一些阴暗的贴窗纸的老式房子。

过去，根据制造方法和用途，把透明的平板玻璃分成两大类，一是窗玻璃（sheet glass）一是磨光玻璃或称板玻璃（Plate glass）。它们的发展都各自经历了漫长的岁月。了解它们的发展史，对从事浮法工作者来说是很有启发的。

1.1 窗玻璃

很早以前，人们就已经把玻璃液吹制成薄壁圆筒，冷却后横向切下，纵向剖开，再烘烤至软化，摊成平板玻璃。19世纪末期时，人工吹制的玻璃圆筒直径可达0.3m，长1m以上。美国人 John H·Lubbers 发明用机械方法垂直拔引大玻璃圆筒。本世纪初，最大尺寸可达直径1m，长十几米^[1]。我国大连玻璃厂（日本人办厂时）在本世纪20、30年代也曾采用这种制造方法，解放后在该厂仍可见到所保存的玻璃圆筒实物。

上述圆筒法是间歇性生产，效率低，玻璃也很不平整。1913年比利时人在前人探索几十年的基础上，发明了 Fourcault 法^[2]，我国现在称为有槽垂直引上法。秦皇岛耀华玻璃厂于

1921年就用此法建厂。

几乎与Fourcault法同时，美国Irving W·Colburn法试验成功并于1917年正式投产。我国称为上平拉法。而美国Sling Luff也发明了Pittsburgh法，于1926年取得专利^[2]，我国称为无槽垂直引上法。

有槽、无槽引上和上平拉法都是从玻璃液直接连续制得平板玻璃的，生产效率高，一台机器一天达几十吨、产品平整度比圆筒法好，又保持了玻璃液“火抛”光亮的两个表面，所以很快就取代了圆筒法。它们各有其优点而共存，从本世纪初到60年代，“共领风骚几十年”，统治了全世界透明窗玻璃生产达半个世纪。

我国一直到60年代末期，都是用有槽垂直引上法生产窗玻璃。以后，由于1968年上平拉法和1967年无槽引上法试验基本成功，才有一些中小型工厂采用。但直到现在，有槽法的产量仍占绝大部分。至于1980年从日本引进70年代成功的旭法（我国称对辊法）并未在我国进一步推广。

1.2 磨光玻璃

上述几种成形方法制造的平板玻璃都不够平整，有或重或轻的波筋。只作为要求不高的一般建筑物窗玻璃使用，为了制得平整、无波筋的平板玻璃以满足制镜、橱窗以及后来的车辆风挡等方面的要求，早在几百年以前，在西欧就将玻璃毛坯经过研磨、抛光，加工成平板玻璃。所以又称磨光玻璃。开始时用间歇浇铸方法把玻璃液制成毛坯，然后人工研磨、抛光几十个小时才制得制镜用玻璃。到1876年，英国Cowley Hill板玻璃工厂的研磨仍需10小时，抛光需7小时。

本世纪20年代，玻璃原板（毛坯）的生产由美国人Bicheroux改进为从坩埚倒玻璃液到双辊压延机上半连续成形，英国Pilkington公司则试验成功了连续压延法，到1935年建设了双面

连续研磨生产线（称twin grinder）。到1946年时，双面连续研磨用25分钟，抛光用50分钟。比利时Glaceries de la Sambre则建成双面连续研磨和抛光生产线（称Duplex Process）^[3]。

一条双面连续研磨抛光生产线每年可生产磨光玻璃达几百万平方米。当时可以说它集庞大与精密于一身。试设想厚度只有5~6mm，宽2m以上长达几百米的玻璃带以每小时几百米的速度连续行进时，其上下两个表面被重以千吨计，动力以千kW（千瓦）计的许多研磨盘和抛光盘同时加工，厚度减少约20%，既要保持脆性的玻璃带在连续行进中被研磨和抛光而不破碎，又要保证无数个磨光盘磨损后仍能保持相同水平，使加工后的玻璃达到平整无波筋，其技术难度是很大的。所以直到60年代，世界上也只有工业发达的少数几个国家才建成这种生产线，最大的生产线每天可出成品200吨左右，年产几百万平方米。我国解放后随着社会主义经济建设的迅速发展，人民生活水平的逐步提高，急需大量磨光玻璃，但直到70年代末期，也只建成了几条间歇式单面磨光玻璃的小生产线，全国年生产能力总共才有几十万平方米。

1.3浮法玻璃

窗玻璃和磨光玻璃各走各的发展道路，都经历了几百年。前者生产效率高，成本低。但玻璃平整度较差，有波筋。后者虽然平整无波筋，但生产效率低、消耗大、成本高。我国的磨光玻璃生产线规模很小，双面磨光玻璃的成本甚至比窗玻璃大五倍至十倍以上。

英国Pilkington公司1959年研究成功的浮法^[4]，取长补短，解决了这个矛盾。它既保持和发展了窗玻璃生产的高效率低消耗，又保持甚至超过了磨光玻璃的平整度，从而集二者的优点于一身并加以发展，避免了二者的缺点。

浮法的原理是：熔融玻璃液连续流到并漂浮在比重大的金属

液面上（现通用锡），借助于这两种液体的表面张力和重力的共同作用，玻璃液在锡液面上铺开，摊平，形成上下表面平整，无波筋以及相互平行的玻璃带，冷却硬化后脱离锡液，再经退火、切裁，就得到平板玻璃产品。因为是用漂浮法成形的，所以叫浮法玻璃。（国外称Float glass）见图1。

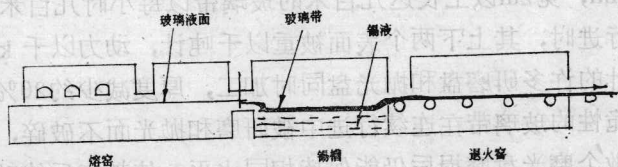


图1

浮法的设想已有几百年的历史了。例如上世纪中期英国人 Bessemer^[6]。到本世纪初，美国人W·Heal和Hitchcock 申请了专利^[6]。但是这些设想都限于当时科技条件以及前已述及的窗玻璃和磨光玻璃制造方法的成功而被搁置。到本世纪50年代，英国Pilkington公司经过7年的试验，于1959年取得成功，玻璃厚度是6mm，几年后，可以制取3mm厚，又几年后，可制取15mm。近年来，不但可制取25mm的厚板，还可以制得1mm以下的薄玻璃，最大的浮法生产线一天成品约700t。

浮法被誉为平板玻璃工业的一次革命，60年代就迅速在全世界推广，首先淘汰了磨光玻璃生产，到70年代陆续取代窗玻璃的三种生产方法。世界各国靠购买英国Pilkington公司浮法专利建成的浮法生产线现在已有百余条，浮法玻璃已占全世界平板玻璃总产量约三分之二。英、美等国几乎全都采用浮法生产平板玻璃。美国于70年代对浮法有所发展，称PPG法。

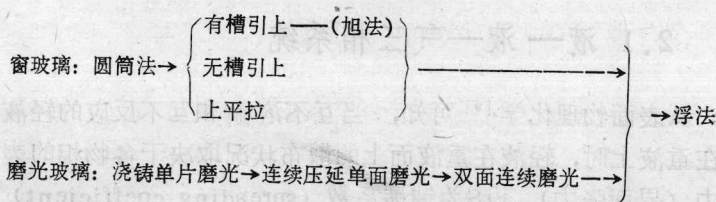
我国于60年代初期开始进行浮法的探索。1964年曾派考察小组到英国了解浮法情况和专利转让条件，被Pilkington公司拒绝。因此坚定了自力更生搞出自己浮法的决心，先从选择金属，保护气氛和玻璃组成等基本物化因素开始，正式进行研究^[7]。1970年到1971年进行8个月的中间试验，每天拉引量十几吨，板宽

0.3~0.5m, 然后改造洛阳玻璃厂压延玻璃生产线为浮法玻璃试生产线, 只用75天就完成了改建和烘烤, 于1971年国庆节前生产出质量较好的浮法玻璃, 日拉引量为80~90t, 板宽1.2~1.8m, 玻璃平整度可以与该厂磨光玻璃相同。以后又经过两次冷修扩建和不断完善提高, 规模达到250t/d, 1981年通过国家级鉴定, 并获得国家发明二等奖。六五期间, 已有四条大中型浮法生产线依靠国内力量设计、建造和投产。经国务院批准的建筑材料工业技术政策要点^[8]中明确规定: “主要发展以浮法工艺为中心的现代化平板玻璃生产技术”。“新建、扩建浮法玻璃生产线, 采用日熔化能力为300t、400t、500t和700~800t的设备, 近期以400~500t为主”。计划在七五期间还增加十几条大中型浮法生产线, (包括与国外合资的两条) 使我国浮法玻璃年产量到1990年时达到3500万重箱左右, 浮法玻璃占平板玻璃总产量将从1985年不足10%增到1990年约40%, 估计到2000年时将大大超过60%。

我国浮法的研究成功和推广是我国平板玻璃工业的一件大事, 它使我国平板玻璃工业跨越了国际上所经由的连续磨光阶段, 从窗玻璃生产方法直接转到浮法, 促使我国平板玻璃工业在新技术基础上迅速发展。

1.4历史的启示

平板玻璃几百年的发展历程可以概括如下:



我国是世界上不靠购买外国专利而独立自主研究和发发展浮法的唯一国家, 但前几年对国内浮法褒贬不一, 六五还安排新建十

个九机窑。经过几条浮法线的实践，终于也出现了浮法取代引上法的高潮，这个过程仍在继续。虽然在当代新技术日新月异，迅速取代老技术的趋势下，至今仍未出现新的技术取代浮法的苗头。我国有幸从事浮法生产技术的同行同志们，重温一下平板玻璃制造史，更可认清发展方向，坚定信心，提高责任感，把浮法的生产、科研、技术和管理以及品种开发搞得更好，为四化做更大贡献，才不辜负时代赋予我们的光荣使命。

2、浮 法 原 理

浮法涉及轻液（玻璃）在重液（金属）上的铺展过程，这是表面物理化学所论述的液（轻）—液（重）—气三相系统，见图2。认识此系统的物理化学行为，以正确选择此三相物质，是浮法能否成功的关键，我国的浮法研究就是从这里正式展开的。

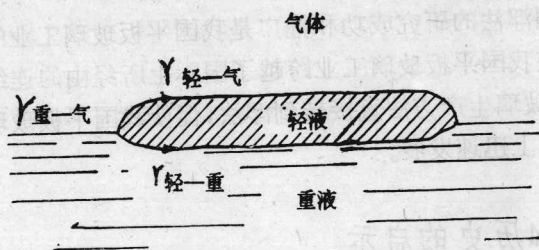


图2 轻液—重液—气三相系统

2.1 液—液—气三相系统

从表面物理化学^[1]可知，当互不溶解和互不反应的轻液漂浮在重液上时，轻液在重液面上的散布状况取决于各物相的表面张力（界面张力）。设S为铺展系数（spreading coefficient）r为表面（界面）张力，重、轻，轻—重为相界面。见图2

$$\text{则 } S = \gamma_{\text{重}} - (\gamma_{\text{轻}} + \gamma_{\text{轻-重}}) \quad (1)$$

当 $S > 0$ ，即铺展系数为正值时，重液将把轻液分子极力拉引过来，直到完全覆盖重液，如果轻液的量很少、甚至可形成单分子膜。日常生活中可以见到当一小滴汽油或煤油滴到水面上时，水面出现面积很大的呈现彩虹的油膜。为了减少水面水的蒸发，可采用某些挥发性小的很少量的有机液体散布在水面上就是这个道理。当 $S < 0$ ，即轻液的表面张力与两液界面张力之和大于重液表面张力时，轻液聚集成一定厚度，不完全散开。如轻液的量很少，就呈现扁圆滴状，如图3。香油浮在酱油上往往就象这样。如果轻液的量足够多，重液的表面积足够大到能让轻液充分铺开，则当重力和表面张力充分起作用并达到平衡时，轻液就在重液面上铺展成具有一定厚度的，边缘断面呈现弧状而中部为上下表面光滑平坦和相互平行的液体层，见图2。可以说，重液起到成形模具的作用。自然界液体自由表面是最光滑平坦的，所以是很理想的成形模具。在浮法玻璃工艺中，玻璃液—锡液—保护气氛三相系统的性能恰好符合 $S < 0$ ，玻璃液只是有限地铺开，形成一定的厚度，使人们幸运地研究成功了浮法。

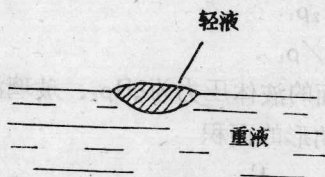


图3

式(1)中，可以从有关手册或资料中分别查到玻璃液和锡液的表面张力，在 1000°C 时，前者约为 $330 \times 10^{-7} \text{J}/\text{cm}^2$ 后者约为 $515 \times 10^{-7} \text{J}/\text{cm}^2$ ，但缺少玻璃液和锡液的界面张力数据，所以算不出 S 值。还应该指出，物质的表面张力与环境气氛有关，不少资料给出的数据都有所差别，至今我们还没有玻璃和锡液分别在 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 气氛中表面张力的准确数据，而且物质的表面张力随温度而略有变化，所以即使有一定数据进行计算，也难以达到精确

的程度，因为浮法是在较大的温度范围内进行的。

玻璃液漂浮在锡液上所形成的厚度 H 可用几种方法推导而得，图4是一种较简便的方法^[0-4]：

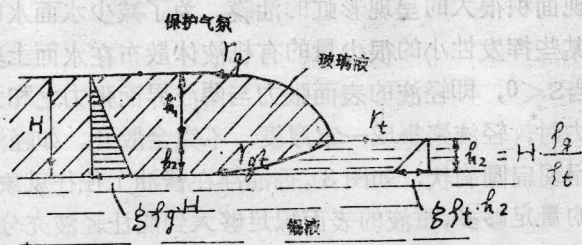


图 4

设 H 为玻璃液在表面张力和重力达到平衡后的厚度 cm ，

h_1 ， h_2 分别是玻璃液在锡液自由面上下的厚度 cm

γ 为表面（界面）张力 $\times 10^{-7} \text{J}/\text{cm}^2$

g 和 t 分别代表玻璃和锡

ρ 为密度 g/cm^3

ξ 为重力加速度，取 $1000 \text{cm}/\text{s}^2$

$$\therefore H \rho_g = h_2 \rho_t \quad (2)$$

$$\therefore h_2 = H \rho_g / \rho_t \quad (3)$$

玻璃液层底面的液体压力为 $\xi H \rho_g$ 、玻璃液层总的侧压力即为图4中左侧的三角形的面积

$$\text{即：} \frac{1}{2} H \xi H \rho_g = \frac{1}{2} \xi \rho_g H^2 \quad (4)$$

而凹陷的锡液底面压力为 $\xi \rho_t h_2$ ，该锡液总的侧压力为图4中右侧三角形面积，

$$\begin{aligned} \text{即：} \frac{1}{2} h_2 \xi \rho_t h_2 &= \frac{1}{2} \xi \rho_t h_2^2 \\ &= \frac{1}{2} \xi \rho_t (H \rho_g / \rho_t)^2 \quad (5) \end{aligned}$$

当此体系平衡时，水平方向的作用力平衡

$$\text{即: } \gamma_g + \gamma_{gt} + \frac{1}{2} \xi \rho_t (H \frac{\rho_g}{\rho_t})^2 = \gamma_t + \frac{1}{2} \xi \rho_g H^2$$

$$\text{整理后得: } H^2 = \frac{2\rho_t(\gamma_g + \gamma_{gt} - \gamma_t)}{\xi\rho_g(\rho_t - \rho_g)} \quad (6)$$

式(6)是浮法原理中很重要的关系式,而厚度又是人们在生产中很关心的,所以在下面分几个问题进行讨论,以深入认识浮法中几个重要参数也即选用物料对浮法玻璃厚度的定量影响。

(1) 表面张力的作用

式(6)右端的分母中, $\rho_t - \rho_g$ 是重液与轻液的密度差,是正值,分子中, $\gamma_g + \gamma_{gt} - \gamma_t = -S$ 见(1)式,由于在浮法三相系统中, S 为负值,所以 $-S$ 是正值,即式(6) H 值可解。现在只缺 γ_{gt} 的数据。但显然,如果玻璃液表面张力增大,或者金属液的表面张力减小,而 γ_{gt} 不变时,玻璃厚度就增加,也即从图2或图4可看出,玻璃液内聚力增大,或金属液对玻璃液的吸引力减少后,玻璃液就变厚。

在实验室阶段的实验知道,如果玻璃液以厚流股形状流到锡液上,玻璃液就摊开,反之如果是薄流股,就聚厚,最终厚度都约为7mm。然则可以用此值即 H , 以及从手册查找有关数据而求得 γ_{gt} 。

例如: 设 1000°C 时, $\rho_t = 6.44\text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_g = 2.3\text{g}/\text{cm}^3$, $\gamma = 330$, $\gamma_t = 515 \times 10^{-7}\text{J}/\text{cm}^2$ 或 $10^{-5}\text{N}/\text{cm}$, $\xi = 1000\text{cm}/\text{s}^2$, $H = 0.7\text{cm}$, 得: $\gamma_{gt} = 547.25 \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$ 。

应该指出,即使是物质的最基本数据如密度,也因测试方法的精密度以及物质纯度不同而在不同年代和不同资料中有所不同,表1列出由 Smithesll^[10] 提供的纯锡的密度和表面张力的数据供参考(并见表6)。表中括弧内数据根据作图后延长线而得。见图5。至于物质的表面张力数据除温度外,还与气氛密切相关,所以不同年代和不同作者提供的数据有更大差别也就不足为奇了。

在钠钙硅玻璃—锡— $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 三相系统中,玻璃液的平衡厚

表 1

温 度 $^{\circ}\text{C}$	m·P 231.9	300	400	500	600	800	1000
密度 g/cm^3	—	6.92	6.85	6.78	6.71	(6.57)	(6.44)
表面张力 $10^{-5}\text{N}/\text{cm}$	566	560	555	550	540	(528)	(515)

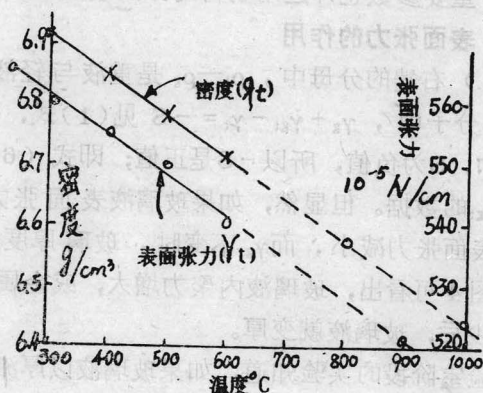


图 5

度（又称自然厚度）约7mm，加以拉引后，厚度稍微减薄到约6mm，符合市场部分需要，这也是现行浮法在初期得以工业化投产的幸运事。

国外有的专利提出用保护气氛中含 SO_2 来降低玻璃厚度，因为 SO_2 的存在能减少玻璃液表面张力^[12]。但是， SO_2 是浮法锡槽中最忌的污染物（见以后有关章节），所以，至今没有听说已在生产中采用。

（2）密度的作用

人们也会想到，如果改变液相的密度，而表面张力保持不变时，也能改变轻液的自然厚度。可从下面看出其结果。

设式（6）中表面张力（ $\gamma_n = 330, \gamma_{gt} = 547.25, \gamma_t = 515$ ）值不变，重锡（即锡液）密度为6.5，则式（6）变为：

$$H^2 = \frac{2(r_g + r_{gt} - r_t)}{\xi} \times \frac{6.5}{\rho_g(6.5 - \rho_g)} = \frac{4.709}{\rho_g(6.5 - \rho_g)}$$

当玻璃液密度从1.0增至6.0g/cm³时，H值为下表2，并绘于图5中

表 2

ρ_g/cm^3	1	2	2.3	3	3.25	4.0	5	6
H mm	9.25	7.23	7.0	6.70	6.68	6.86	7.92	12.53

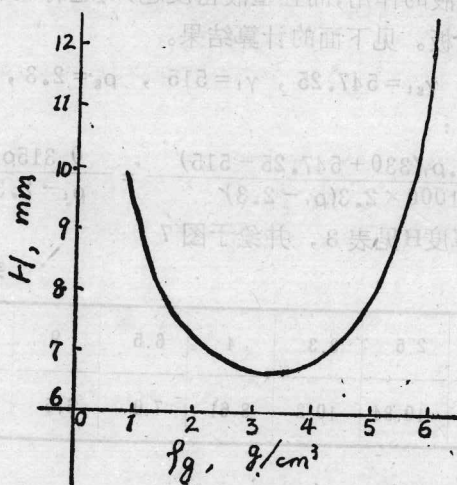


图6、玻璃密度与厚度

可见单纯改变轻液密度、其他保持不变，则当轻液密度在3.25时，自然厚度最小。但这是做数学计算游戏，没有实用意义，因为不能离开原料和成本、资源条件、熔化技术来大幅度改变玻璃组成甚至选用其它非钠钙硅玻璃系统，而仅仅为了在工业化生产中把7mm变为6.68mm，何况玻璃系统改变后，表面张力、界面张力都会改变，H是否减小仍是未知的。

我们作以上的讨论，在于认识到通过改变玻璃组成，以改变

自然厚度尤其是减薄的企图是没有实际工业意义的。至于重液密度对厚度的影响在2.2中讨论。

2.2 重液

从上面的论述及式(6)可知,正确选用三相物质是浮法研究必须解决的问题,并且三者紧密相关。而选择适用的重液则是浮法首要的研究任务。该重液应该是:

(1) 其密度必须大于玻璃液的密度(后者约为2.3),才能起到托起玻璃液的作用,而且重液密度越大,越有利于获得自然厚度较薄的玻璃板。见下面的计算结果。

设 $\gamma_g = 330$, $\gamma_{gt} = 547.25$, $\gamma_t = 515$, $\rho_g = 2.3$, 只 ρ_t 改变, 则从式(6):

$$H^2 = \frac{2 \cdot \rho_t (330 + 547.25 - 515)}{1000 \times 2.3 (\rho_t - 2.3)} = \frac{0.315 \rho_t}{\rho_t - 2.3}$$

玻璃液厚度H见表3,并绘于图7

表 3

ρ_t (g/cm ³)	2.5	3.3	4	6.5	9	12	18
H(mm)	19.84	10.2	8.61	7.0	6.5	6.24	6.01

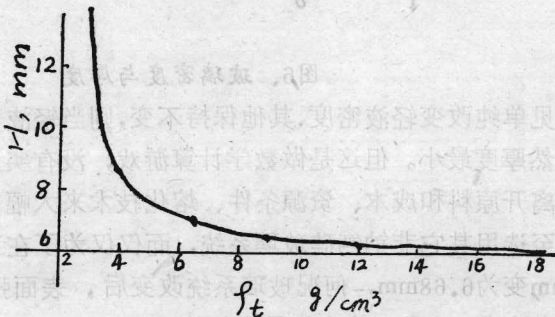


图 7