

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir



**Research Note Article - Extended Abstract** 

# Investigation of Glass Preparation using Processed Nepheline Syenite from Kaleybar, Iran

Aida Faeghinia 问 \*

Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz, Iran

\*Corresponding Author's Email: a.faeghinia@merc.ac.ir (A. Faeghinia)

Paper History: Abstract In this study, the change of the structure of Nepheline (Neph) (including two minerals, syenite and Received: 2021-04-05 microcline) was studied, using hydrothermal and milling methods by the 2 % mol. soda (NaNeph) and 30 wt % Revised in revised form: 2021-05-12 lime (CaNeph), respectively. The X-ray diffraction and Raman spectra show that, the structure of the microcline Scientific Accepted: 2021-05-21 phase in the (CaNeph) sample remained stable but the structure of Nepheline was somewhat degraded. The main characteristic XRD peaks of Nepheline in the NaNeph sample at 28° stayed compared to the CaNeph one. Keywords: According to Raman spectroscopy the structural order of alumina-silicate rings in CaNeph sample was higher Nepheline. than Neph due to the 3 hs. milling and entering of the alkaline earth elements into the ring structure. Finally, Glass. Structure, Nepheline bearing glass samples with chemical composition of 6 wt % Al2O3-65.5 wt % SiO2-13 wt % Na2O-16 Processing wt % CaO were used. The amounts of used Nepheline in the composition of glasses were 25 to 38 % by weight (depending on the final composition). The difference in thermal behavior of GCaNeph, GNaNeph and GNeph glasses was compared by means of thermal analysis (DTA/TG) and volumetric change (dilatometry). The glass transition temperatures were 25, 37 °C increased in GCaNeph and GNaNeph compared to Neph samples (without processing) respectively. The chemical resistance of GCaNeph and GNaNeph glasses in the present work was 4 times higher than GNeph. The density of GCaNeph glass in the present work was 0.9 g/cm<sup>3</sup> higher than GNeph. do https://doi.org/10.30501/jamt.2021.276618.1159 URL: https://www.jamt.ir/article\_130853.html

#### **1. INTRODUCTION**

The effect of the compositions of the GNeph, CaGNeph, NaNeph Nepheline bearing glasses on the thermal and chemical properties as well as the density of the resulting glass has been widely studied in recent years. In line with those research studies, the present study utilized Nepheline syenite collected from Kaleybar area, Iran, to devise a formulation of a type of glass with casting capacity. To this end, the physical properties of glass, including density and transition temperature, were investigated by partial crushing of Nepheline with lime. The idea of crushing Nepheline in the presence of lime was inspired by a pervious study on the extraction of potash from Nepheline [1-3]. The maximum wight percentage of Nepheline used in glass industry is 11 %. However, the current research attempted to increase this amount with the objective of increasing the chemical resistance, which in turn increased its consumption in industry. Consequently, the sales market of Nepheline in the glass production industry increased as the chemical resistance increased.

#### 2. MATERIALS AND METHODS

The ball-to-powder ratio was chosen to be 10:1. In this respect, 50 grams of Nepheline powder and lime was mixed with 500 grams of alumina balls at 250 rpm and

kept for three hours. The ratio of the Nepheline powder to calcium hydroxide powder was 70:30 % by weight. In the second sample, 4 grams of 2 M soda solution was mixed with 4 grams of Nepheline powder with a total volume of 30 ml in an autoclave at the temperature of 80 °C for five days and then, the desired powder was washed three times with distilled water. Finally, it was placed in the dryer at the temperature of 80 °C.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 makes a comparison of all three samples of raw Nepheline namely Neph, CaNeph (milled with lime), and NaNeph (autoclaved with soda). The broadening of some main peaks resulted from the reduction in the crystallites in the milled sample can be seen in Figure 1.

Some peaks related to lime  $Ca(OH)_2$  overlap with those of Nepheline. To identify the peaks of lime in the sample, the diffraction pattern of this sample is illustrated along with the standard card of lime in Figure 2.

The comparison and magnification of the XRD results of the two samples of CaNeph and Neph resulting from Figure 2 are presented in Figure 3 along with the standard cards of lime and Nepheline in the range of  $2\theta$ angles equal to 15 to 45 degrees.

 $\odot$ 

Please cite this article as: Faeghinia, A., "Investigation of glass preparation using processed Nepheline syenite from Kaleybar, Iran", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 13-26. (https://doi.org/10.30501/jamt.2021.276618.1159).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).



Figure 1. XRD results of all three raw Nepheline samples Neph, CaNeph, and NaNeph



Figure 2. XRD results of the CaNeph, NaNeph, and Neph samples along with the JCPD standard cards of Microcline minerals and Nepheline minerals and Ca(OH)<sub>2</sub> at all diffraction angles



Figure 3. Comparison and magnification of the XRD results from two CaNeph and Neph samples along with the standard cards of lime and Nepheline in the angle range of  $2\theta = 15$  to 45 degrees. Here, the decrease in the mineral intensity of Nepheline in the CaNeph sample was determined at the angles related to flash

A comparison of the XRD diffraction results of all samples in Figure 1, 2 and 3 were made according to which, some microcline crystal plates were expanded at the angles of 26 and 28 degrees, and some Nepheline plates were lost at the angle of 27 degrees XRD of the CaNeph sample. The intensity of the diffraction peaks in Figures 2 and 3 that show the height of the peaks corresponding to the main angles of Nepheline mineral in the hydrated sample was reduced. In addition, the height of the main peaks related to Microcline (MIC) in the hydrated sample at the angles of 18, 38, and 29 degrees were completely reduced.

#### 4. CONCLUSION

The present study investigated the structure of Nepheline in Kaleybar region, Iran, composed of two minerals, i.e., syenite and microcline, using the hydrothermal and grinding methods in the presence of soda and lime, respectively. Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD) were employed to evaluate the changes in the soil structure and finally, all three samples were used in the composition of glass, and the physical-chemical properties of the obtained glass were studied. The height of the peak corresponding to the principal angles of the Nepheline mineral in the hydrated sample was slightly changed. However, the intensity of the main peaks related to microcline in the hydrated sample decreased at the angles of 21 and 28 degrees. In the sample ground with lime, the height of the main peak corresponding to the mineral Nepheline in the system was much lower than that of microcline (compared to raw Nepheline). In other words, the microcline of the system formed a solid solution. While its structure and amount did not change followed by its reaction with lime, the Nepheline structure was destroyed due to the reduction of the main peak of Nepheline at 27 degrees in this sample the microcline structure in this system would be degraded. In general, the following remarks can be made:

1) The chemical resistance of the GCaNeph GNaNeph glasses produced in the present work was four times higher than the glasses produced with Neph Nepheline alone.

2) The density of the GCaNeph glass structure produced in the present work was  $0.9 \text{ g/cm}^3$  higher than that of the GNeph sample.

3) The structural order of the alumina silicate rings in CaNeph Nepheline was higher than that of Neph Nepheline due to the grinding and the introduction of alkaline earth and alkaline into the ring structure.

### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Mr. Jabari and Neflin Kaleybar Institute of Materials, Energy and Mining Industries for their spiritual support and technical or laboratory assistance, who were also of much assistance during this research.

#### REFERENCES

- Yang, F., Karasev, A., Goran, P. J., "Effect of Nepheline syenite on iron losses in slags during desulphurization of hot metal Annika", *Steel Research International*, Vol. 87, (2016), 5599-5572. https://doi.org/10.1002/srin.201500154
- Jena, S. K., Dhawan, N., Rath, S. S., Rao, D. S., Das, B., "Investigation of microwave roasting for potash extraction from Nepheline syenite", *Separation and Purification Technology*, Vol. 161, (2016), 104-111. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.039
- Schroeyers, W., Naturally occurring radioactive materials in construction, Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action, Tu1301 NORM4Building), 1<sup>st</sup> Edition, Woodhead Publishing, (2017). https://doi.org/10.1016/C2016-0-00665-4



Journal Homepage: www.jamt.ir



مقاله يادداشت پژوهشي

# بررسی ساخت شیشه با استفاده از نفلین سینیت فراوریشده کلیبر، ایران

آيدا فايقىنيا \*

استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

<b>کیده</b> در این پژوهش، تغییر ساختار نفلین سینیت (Neph) که متشکل از دو کانی نفلین و میکروکلین است، با	تاريخچە مقالە: چې
نماده از دو روش هیدروترمال و آسیاب بهترتیب در حضور ۲ درصد مولی سود (NaNeph) و ۳۰ درصد وزنی	ثبت اوليه: ١٤٠٠/٠١/١٦ است
ک (CaNeph) بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس و طیف رامان نشان داد که ساختار میکروکلین در نمونه	دريافت نسخهٔ اصلاح شده: ۱٤۰۰/۰۲/۲۲ آه
CaN6، پایدارتر است و ساختار نفلین تا حدودی تخریب میشود و در نمونه NaNeph، پیکهای اصلی مشخصه	پذیرش علمی: ۱٤۰۰/۰۲/۳۱
ل نفلین در ۲۸ درجه نسبت به نمونه CaNeph حفظ می شود؛ در CaNeph، بهدلیل سه ساعت آسیاب، با ورود	<b>کلیدواژهها:</b> کان
صر قلیائی خاکی به ساختار حلقوی، نظم ساختاری حلقههای ألومیناسیلیکاتی نسبت به Neph بالاتر میشود. در	نفلين، عنا
ت، در تهیه شیشه با ترکیب شیمیایی ٦ درصد وزنی Al <sub>2</sub> O3 – ۵/٥٥ درصد وزنی SiO <sub>2</sub> – ۱۳ درصد وزنی Na <sub>2</sub> O	شيشه، نها.
۱۰ درصد وزنی CaO، از هر سه نمونه نفلین به میزان ۲۵ تا ۳۸ درصد وزنی (بسته به ترکیب نهایی) استفاده شد.	ساختار،
ت رفتار حرارتی شیشههای GNaNeph ،GCaNeph و GNeph بهوسیله آنالیز حرارتی همزمان (DTA/TG) و	فراورى تفاو
بر حجمسنجی (دیلاتومتری) مقایسه شد. دمای انتقال به شیشه در نمونههای GCaNeph و GNaNeph نسبت به	 لیگن
نه بدون فراوری (GNeph) بهترتیب ۳۷ و ۲۵ درجه سلسیوس افزایش یافت. مقاومت شیمیایی شیشههای	نمو
GCaNe و GNaNeph در پژوهش حاضر، ٤ برابر بیشتر از GNeph و تراکم ساختار شیشه CaNeph نسبت به	ph
GNG، ۹/۹ گرم بر سانتیمتر مکعب بیشتر بود.	ph

W https://doi.org/10.30501/jamt.2021.276618.1159 URL: https://www.jamt.ir/article\_130853.html

K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] در حوالی ۱۱۵۰ درجه سلسیوس ذوب

غیرمتجانس دارد که به لیوسیت [K[AlSi<sub>2</sub>O6]) تبدیل و مذاب،

غنی از سیلیکا میشود. فلدسپات پتاسیک به علت ویسکوزیته

بالاتر و كاهش جزئي ويسكوزيته با افزايش دما، باعث پايداري

بدنههای سرامیکی با جداره نازک در فرایند پخت طولانی مدت

میشود. فاز شیشهای، بهتدریج در فضای ذرات سرامیک پخش

میشود؛ پس نوع فلدسپات پتاسیک به نوع سدیک آن، حتّی در

چینیهای الکتریکی ، ارجح است. از سوی دیگر، واکنش پذیری

نوع سديک با کوارتز، بيشتر است. در صنعت چيني، به خصوص

در قطعات بزرگ، نفلین به علت کاهش دمای ذوب و نیز کاهش

### ۱- مقدمه

\*عهده دار مكاتبات: آيدا فايقىنيا

در صنعت سرامیک و شیشه، فلدسپات و نفلین <sup>۱</sup> سینیت به طور ویژه به کار گرفته می شوند. ۵۵ درصد فلدسپات تولیدی در جهان، در صنعت سرامیک و ۳۵ درصد آن، در صنعت شیشه استفاده می شود؛ اما در مورد نفلین، این موضوع برعکس است؛ یعنی ۷۰ درصد آن در صنعت شیشه و ۱۵ تا ۲۰ درصد آن در صنعت سرامیک مصرف می شود. در فلدسپات پتاسیک، امت. فلدسپات سدیک [۸۵[AlSi می الاسپات پتاسیک سلسیوس ذوب متجانس دارد؛ اما فلدسپات پتاسیک

<sup>1</sup> Nepheline

<sup>2</sup> Electrical Porcelain

**نشانی**: ایران، البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، **تلفن**: ۳٦۲۸۰۰٤۰–۳۲۹، **دورنگار**: ۳٦۲۰۱۸۸۸–۲۲۹ **یامنگار**: a.faeghinia@merc.ac.ir

قيمت تمامشده مواد اوليه، مي تواند تاحدي جايگزين جديدي برای فلدسیات پتاسیک باشد، چون زمان پخت را نیز کوتاه میکند. همچنین، نفلین سینیت عاری از سیلیکای آزاد است و نسبت به انواع دیگر فلدسپات، آهن کمتری دارد که با بهکار گیری آن در صنعت سرامیک می توان هزینهها را کاهش داد [۱]. در صورت استفاده از نفلین سینیت در بدنه چینی، بهدلیل اثر پیروپلاستیک کمتر این ماده در فاز شیشهای، تغییرشکل بدنه كمتر مى شود [٢]. استفاده از نفلين بدون آهنزدايي، بهدليل خاصیت ضدسایشی، در صنعت کف پوش مطرح شده است [۳]. پوشش شیشه-سرامیک نفلینی روی ماده دندانی، از تبلور شیشه آلومينوسيليكات سديمي بهدست ميآيد. ضريب انبساط حرارتي این شیشه-سرامیک، منطبق با ماده دندانی است؛ اما از ماده معدنی در ترکیب آن استفاده نمی شود. این شیشه-سرامیک از ترکیب سیلیس، آلومینا و سدیم با استوکیومتری نفلین سنتز می شود [٤]. به علت وجود شبکه های سیلیکاتی زنجیرهای و بلند در نفلين، اين ماده اوليه در تركيب الياف شيشه (E-GLASS) استفاده می شود؛ چرا که در فرایند تولید این شیشهها به گرانروی<sup>۲</sup> بالا و کشش سطحی پایین نیاز است. از طرف دیگر بەدلىل سطح ويژه بالاي اين محصولات، بايد بدنه شيشەاي تهیهشده، در برابر خوردگی مقاوم باشد [۵، 7 و ۷].

نفلین سینیت مگنتیت دار و آهنزدایی شده در شیشه-سرامیکهای شفاف سبز و قهوهای رنگ استفاده می شود. در این سامانه از تیتان و اکسید منیزیم برای تبلور بهتر شیشه- سرامیک استفاده می شود و این شیشه- سرامیکها به عنوان مصالح ساختمانی رنگی با استحکام بالا به کارگیری می شوند [۸]. همچنین نفلین سینیت در بخش ریخته گری صنعت فولاد، به جای caF2 و فلورسپار به عنوان گدازآور، استفاده میشود. نقش آن بیشتر در کاهش ضخامت لایه سرباره موجود، است که بدین ترتیب می توان مصرف آن را در صنعت ریخته گری افزایش داد از ریزموج<sup>۳</sup> و با کمک خاصیت جایگزینی یون کلسیم به جای پتاسیم استفاده شده است [۱]. از جمله موارد به کارگیری خاص نفلین، استفاده از شیشههای نفلینی در دفن زبالههای هستهای

<sup>1</sup> Pyroplastic

بهدلیل پایداری شیمیایی بالای این شیشههاست. در این بهکارگیری، ویسکوزیته شیشه بهقدری بالاست که شیشه در داخل تانک ذوب ریختهگری، به همراه مواد رادیواکتیو باقی میماند و بدینترتیب محیطزیست از آثار مخرب تشعشعات مواد رادیواکتیو محفوظ میماند [۱۲].

تاکنون اثر ترکیب شیشه حاوی نفلین Gneph، د میمایی و NaNeph بر ویژگیهای حرارتی، شیمیایی و چگالی شیشه حاصل، گزارش نشده است. در این پژوهش، به ارائه فرمولبندی شیشه با استفاده از نفلین سینیت با قابلیت ریخته گری پرداخته شده است. در ادامه، با خردایش جزئی نفلین با آهک، خواص فیزیکی شیشه اعم از چگالی و دمای انتقال به شیشه بررسی می شود. ایده خردایش نفلین در حضور آهک منبعث از پژوهشهایی است که قبلاً روی استخراج پتاس از نفلین صورت گرفته بود [11].

نفلین با اتوکلاو و آسیاب بهترتیب در حضور سود و آهک تغییر ساختار میدهد که مقرونبهصرفه است و نیازی به هزینه و امکانات پیچیده (مانند شناورسازی<sup>3</sup>، آبشویی<sup>6</sup> و...) ندارد. بهدلیل افزایش قیمت تمام شده ماده اولیه آلومینای خالص در شیشه و نیز گران بودن سیلیس خالص آهنزدایی شده، این ایده وجود دارد که اگر این دو ماده اولیه را، به مقدار نسبتا قابل توجهی، از نفلین سیانیت تأمین کنیم، قیمت نهایی شیشه کاهش مییابد. هرچند اکنون نیز در صنعت سرامیک از این ماده استفاده می شود، اما بهدلایلی که در بالا ذکر شد، در صنعت شیشه بیشتر از ۱۱ درصد وزنی استفاده نمی شود. پژوهش حاضر، با نفلین متمرکز شده است که در نهایت مقدار مصرف آن در منعت بالاتر رفته و بدین ترتیب بازار فروش محصول نفلین در شیشههای خاص با مقاومت شیمیایی بالاتر، بیشتر شود.

# ۲– روش تحقیق

پودر نفلین سینیت منطقه کلیبر که در کار حاضر مورد استفاده قرار گرفت، براساس نتایج XRF<sup>6</sup>، دارای ترکیب شیمیایی زیر است (جدول ۱). یک فرمول شیمیایی ثابت شیشه،

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Viscosity

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Microwave

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Flotation

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Leaching

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> X-Ray Fluorescence Spectrometry

مورد مطالعه قرار گرفت و درصد وزنی اکسیدهای مورد استفاده در آن با استفاده از فرمولهای رایج در شیشههای فلوت سودالایم یا شیشههای E-Glass تعریف، طراحی و انتخاب شد [۱].

**جدول ۱**. ترکیب شیمیایی خاک نفلین Neph و فرمولبندی شیمیایی شیشه موردمطالعه

شيشه موردمطالعه	نفلين سينيت Neph	اکسیدهای موجود
(درصد وزنی)	(درصد وزنی)	
٦٥	٥٨	SiO <sub>2</sub>
٦	۲۳	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17/21	٨/ ٥	Na <sub>2</sub> O
١٦	١/٣	CaO
•/1٦	•/A	BaO
•/10	•/0	MgO
•/٢	٥	K <sub>2</sub> O
_	۲/۹	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O

برای استفاده از نفلین در ساخت شیشه مقرر شد که قبل از استفاده، دو فرایند آسیاب و آبپوشی روی آن انجام شود و تأثیر این عملیات بر نفلین و تهیه مذاب شیشه بررسی شود. هدف، شکستن زنجیرههای نفلین و تغییر ساختار زنجیرهای سیلیکاتی و بررسی آن در ساختار شیشه نهایی بود. دو روش، مطابق توضیح زیر استفاده شد.

# ۲–۱– استفاده از آسیاب و اتوکلاو

در روش آسیاب نفلین با آهک که با CaNeph نام گذاری شد [دلیل شناسه گذاری: (Ca مربوط به 2(OH) و Neph مربوط به نفلین)]، نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ انتخاب شد. بدین ترتیب ۵۰ گرم پودر نفلین و آهک با ۵۰۰ گرم گلوله آلومینایی در شرایط ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت سه ساعت قرار گرفت و نسبت پودر نفلین به پودر هیدروکسید کلسیم ۷۰ به ۳۰ درصد وزنی انتخاب شد. شکل ۱ نمودار توزیع اندازه ذرات را در نمونه آسیاب شده نشان می دهد.



شکل ۱. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه CaNeph

**NaNeph عملیات حرارتی با سود در اتوکلاو NaNeph** در مورد نمونه دوم، NaNeph (Na مربوط به NaOH و در مورد نمونه دوم، NaNeph (مه مربوط به میزان ٤ گرم Neph مربوط به نفلین)، ۲ مولار از محلول سود به میزان ٤ گرم با ٤ گرم پودر نفلین با حجم کلی ۳۰ میلیلیتر در اتوکلاو در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ٥ روز قرار گرفت و سپس پودر موردنظر با آب مقطر سهبار شستشو شد. در نهایت در خشککن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در پایان، برای تهیه شیشه سودالایم با ترکیب شیمیایی ذکرشده در جدول

(۱)، پودر CaNeph و NaNeph با احتساب مقدار اکسیدهای کلسیم و سدیمی که در خود دارند، در داخل فرمول قرار گرفتند.

## ۲-۳- ساخت شیشه

برای تهیه شیشه، از ترکیبهای NaNeph ،CaNeph و برای تهیه شیشه، از ترکیبهای مطابق جدول (۲) استفاده شد. مواد اولیه صنعتی شامل سیلیس، کربنات سدیم و کربنات کلسیم بهترتیب از معدن ازندریان، فیروزآباد و شرکت صنایع

معدنی کوثر و نیز نفلین سینیت کلیبر تهیه شد. بعد از ترکیب ۱۰۰ گرم از مخلوط مواد اولیه در بوته آلومینایی در دمای ۱٤٥۰ درجه سلسیوس با یکساعت ماندگاری، نمونههای شیشهای در قالب برنزی ذوب و ریخته گری شدند.

**جدول ۲**. درصد وزنی مواد اولیه مصرفی در شیشههای تهیهشده از ماده نفلین با نامهای GCaNeph ،GNaNeph و نفلین GNeph به

همراه کربناتهای مصرفی

GNeph	GNaNeph	GCaNeph	مواد اولیه در شیشهها (درصد وزنی)
٤٨	٤٨/٢	٤٨/٢٨	SiO2 ازندریان (با خلوص ۹۹ درصد اسیدشوییشده)
۲.	٣٢	30/V1	نفلين كليبر
11	-	10/91	Na2CO3 فيروزآباد
۲۱	۲.	_	CaCO3 شرکت کوثر

برای بهدست آوردن محدوده نرمشوندگی و استحالههای فازی، تجزیه حرارتی همزمان (DTA<sup>1</sup>/TGA<sup>2</sup>) (STA) پودر به کمک دستگاه Netch-STA 1640 ساخت کشور آلمان انجام شد. ضریب انبساط حرارتی نمونهها با استفاده از دستگاه تغییر حجم سنجی<sup>۳</sup> (دیلاتومتری) Netch ساخت کشور آلمان و با استفاده از لوله کوارتزی با انبساط مشخص، اندازه گیری شد. با استفاده از لوله کوارتزی با انبساط مشخص، اندازه گیری شد. موبط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Nebo SIMENS با ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۵۰ میلی آمپر انجام شد.

# ۲-٤- مقاومت شیمیایی

شیشههای حاصل از سه منبع نفلین مختلف، در محلول اسیدی (اسیدکلریدریک با غلظت ۱۲ میلیلیتر در ۱ لیتر آب)، در زمانهای مختلف قرار گرفتند و کاهش وزن آنها اندازهگیری شد. در هر بار توزین، برای جلوگیری از اثر لایه تشکیل شده و اثر آبشویی، محلول مورداستفاده دور ریخته شد و مجدداً

محلول اسیدی جدید به سامانه اضافه شد. این روش اندازه گیری، برای مطالعه سینتیک<sup>ه</sup> حل شدن ماده نفلینی، استاندارد نیست؛ ولی از نظر مقایسهای میتواند مورد استناد قرار گیرد [۱۳].

۲-۵- ظرفیت حرارتی Cp

ظرفیت حرارتی نمونهها با استفاده از روش گرماسنجی روبشی تفاضلی شار حرارتی و توسط دستگاه DSC<sup>6</sup> مدل TOLEDO DSC 1 ساخت شرکت سوئیسی Mettler در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس اندازه گیری شد.

# ۲-۲- چگالی شیشه

دستگاه پیکنومتر گازی با استفاده از یک گاز خالص بی اثر (هلیوم یا نیتروژن) و به کمک روابط گاز ایدهآل، می تواند چگالی پودر و سایر مواد جامد با شکل هندسی نامنظم را با دقت مطلوبی اندازه گیری کند. از دستگاه پیکنومتر گازی که بر اساس استانداردهای ASTM D6226 و ایزو ۲۱۵٤ ساخته شده بود برای اندازه گیری چگالی شیشه استفاده شد.

# ۳– نتایج و بحث ۳–۱– ارزیابی فازی

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس سه نمونه نفلین خام Neph، آسیاب شده با آهک CaNeph و سود NaNeph در شکل ۲ با هم مقایسه شدهاند. پهنشدگی برخی پیکهای اصلی میتواند ناشی از ریز شدن بلورکهای موجود در نمونه آسیاب شده باشد.



<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> X-Ray Diffraction Analysis

- <sup>5</sup> Kinetics
- <sup>6</sup> Differential Scanning Calorimetry

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Differential Thermal Analysis

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Thermal Gravimetric Analysis

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dilatometry

برخی پیکهای مربوط به آهک Ca(OH)2 با نفلین همپوشانی دارند. برای مشخص شدن پیکهای آهک در نمونه، الگوی پراش این نمونه به همراه کارت استاندارد آهک در شکل ۳ ارائه شده است.



مقایسه و بزرگنمایی نتایج XRD دو نمونه CaNeph و Neph منتج از شکل ۳ در شکل ٤ به همراه کارتهای استاندارد آهک و نفلین در محدوده زوایای ۲۵ برابر ۱۵ تا ٤٥ درجه ارائه شده است.



شکل ٤. مقایسه و بزرگنمایی نتایج XRD دو نمونه CaNeph و Neph به همراه کارتهای استاندارد آهک و نفلین در محدوده زوایای 20 برابر ۱۵ تا ٤٥ درجه. کاهش شدت کانی نفلین در نمونه CaNeph در زوایای مرتبط، با پیکان مشخص شده است.

با مقایسه نتایج XRD نمونهها در شکلهای ۲، ۳ و ٤ مشاهده می شود که در نمونه CaNeph، پهن شدگی برخی صفحات بلوری میکروکلین در زوایای ۲٦ و ۲۸ درجه و از بین رفتن برخی صفحات نفلین در زاویه ۲۷ درجه اتفاق افتاده است. از مقایسه شدت پیکهای پراش در شکلهای ۳ و ٤ نتیجه می شود که:

 ۱- ارتفاع پیکهای اصلی کانی نفلین در نمونه آب پوشیده با سود، کاهش یافته است. ارتفاع پیکهای اصلی میکروکلین
(MIC) در نمونه آب پوشیده در زوایای ۱۸، ۳۸ و ۲۹ درجه نیز
بهطور کامل کاهش یافته است.

۲- در نمونه آسیابشده با آهک، ارتفاع پیک اصلی کانی نفلین (در ۲۸ درجه) نسبت به پیک اصلی میکروکلین (در ۳۵ درجه)، بسیارکاهش یافته است؛ بهعبارتی احتمالاً میکروکلین در اثر واکنش با آهک، محلول جامد تشکیل داده و ساختار و مقدار آن تغییری نکرده است؛ ولی ساختار نفلین در این نمونه، استحاله شدیدتری پیدا کرده است. در این سامانه، به نظر میرسد میکروکلین بهدلیل پهنشدگی پیکها، ریزتر شده است؛ اما پیکهای اصلی در ۱۸ و ۳۵ درجه به قوت خود باقی ماندهاند. با مقایسه نسبت شدت پیکهای اصلی که در نمونه خام Neph مشاهده شده بود، شدت پيک نفلين، بيشتر از ميکروکلين است؛ بنابراین، می توان نتیجه گرفت که در نمونه مرجع Neph، مقدار نفلین بیشتری وجود دارد و بههمریختگی ساختاری این فاز (نفلین) با آسیاب نیز بیشتر شده است. از مقایسه ساختار بلوری نفلین با میکروکلین بهنظر میرسد که احتمال تخریب در شبکه نفلین بیشتر است؛ چون تقارن ساختاری کمتری دارد، فضای شبکهاش بازتر و ضریب انبساط آن بیشتر از میکروکلین است [18]. از آنجاکه کلسیم و پتاسیم آرایش الکترونی مشابه هم دارند، احتمال جایگزینی کاتیونی در میکروکلین بیشتر است [۱۵]؛ بنابراين، با أسياب احتمالاً تخريب شبكه نفلين صورت مي گيرد. ازطرفي ساختار ميكروكلين، محلول جامد تشكيل ميدهد و بەعلت اين جايگزيني، تا حدودي با پهنشدگي پيکھاي اصلي، ساختار شبکه ریزتر می شود.

برای اندازهگیری ظرفیت گرمایی ویژه و بررسی رفتار شیشهها، از دو پودر CaNeph و NaNeph آزمون DSC به عمل آمد که نتایج آن در شکلهای ۵(الف) و (ب) ارائه شده است. با توجه به اینکه ظرفیت گرمایی CaNeph بیشتر از NaNeph است احتمالاً، CaNeph دارای انتروپی ساختاری

بیشتری نسبت به نمونه NaNeph است که این مسئله نیز می تواند ناشی از گوشههای به اشتراک گذاشته شده چهاروجهیهای SiO4 با AlO4 باشد [۱٦].





شکل ۵. نتایج اندازه گیری Cp در نمونه (الف) NaNeph و (ب)

۳-۳- رفتار حرارتی

شکلهای ۲(الف)، (ب) و (ج)، رفتار حرارتی STA پودر شیشههای GNaNeph، GCaNeph را نشان میدهد. مشاهده میشود که نقطه انتقال (Tg) این شیشهها تیز نیست که برای بررسی آن، از آنالیز تغییر حجم سنجی استفاده شد (شکل ۷). برای ردیابی نقطه ذوب نیز از دیفرانسیل منحنی DTA در شکل ۸ استفاده شد.



دماهای حدود ۲۱۳، ۲۳۸ و ۲۷۰ درجه سلسیوس قرار دارد که بهترتیب در سه شیشه GNaNeph، GNeph و GCaNeph ردیابی شده است و احتمالاً مربوط به دمای انتقال به شیشه است؛ زیرا اساساً دمای شروع تغییرشکل در آزمون تغییر حجمسنجی و دمای انحراف از خط پایه در DTA، باید با هم تطابق داشته باشند.

پیک گرماگیر نهایی که با شیب تند در منحنی DTA قابل مشاهده است، می تواند مربوط به نقطه ذوب ناگهانی شیشه در نمونه شیشه GCaNeph و ذوب غیرناگهانی در شیشه GNeph باشد. مشاهده می شود نمونه شیشه GCaNeph انتقال ٤٠ درجهای را در دمای ذوب نشان می دهد. قبلاً در قسمت طیف سنجی نشان داده شد که علی رغم ساختار آمورف نفلین، حلقه های منظم شش تایی از سیلیکات ها در سامانه GCaNeph بیشتر شده است. در مطالعات قبلی [17] اشاره شده است که در صورت تغییر در شکل حلقه های چهاروجهی، سرعت سرمایش آن ها برای تشکیل شیشه متفاوت خواهد بود. به عبارت دیگر به علی رغم یکی بودن ترکیب شیمیایی، دمای انتقال به شیشه در نمونه GCaNeph افزایش یافته است؛ یعنی ظاهراً ساختار شیشه با استفاده از نفلین GaNeph اندکی متراکم تر از نمونه شیشه می Graneph شده است.

از سوی دیگر با استفاده از نتایج تغییر حجم سنجی نمونه نفلیندار مشخص می شود که این نوع شیشه ضریب انبساط حرارتی بسیار بیشتری (K/ <sup>۲-</sup> ۱۰× ۱۱/۵) نسبت به شیشههای معمولی (K/ <sup>۲-</sup> ۱۰× ۸/۵) دارد.

منحنی دیفرانسیل از DTA برای بهدست آوردن نقطه ذوب نیز در شکل ۸ ارائه شده است.

مطابق شکل ۸، آنتالپی ذوب شیشه در این دو سامانه متفاوت است. از آنجا که دمای ذوب شیشه ناشی از ترمودینامیک ترکیب و کینیتیک حرارتی ماده است، میتوان گفت که احتمالاً آنتالپی ذوب<sup>۱</sup> در نمونه GCaNeph در دمای ۷۳۳ درجه سلسیوس بوده که بیشتر از نمونه GNeph در دمای ۷۳۸ درجه سلسیوس است. ارتفاع پیک ذوب شیشه GCaNeph نیز در حین ذوب که دلالت بر گرمایش جذب شده دارد، ۲۰/۶ میلی ولت بیشتر از نمونه GNeph است.



GNaNeph (ج) و GNeph



بەدست آوردن دمای T<sub>g</sub>

از مقایسه نتایج آنالیز STA در شکل ۶ و نتایج تغییر حجم سنجی در شکل ۷ که اولی تغییرات جزئی آنتالپی و دومی تغییرات جزئی ابعادی را نشان میدهد، مشخص می شود که اولین پیک گرماگیر جزئی (تغییر جزئی در شیب منحنی) در

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Melting Enthalpy



شکل ۸ دیفرانسیل منحنی DTA از دو نمونه شیشه تهیه شده با نفلین های مختلف GCaNeph و GNeph

پیک گرمازای دیگری بلافاصله بعد از ذوب در نمونه GNeph مشاهده می شود که می تواند دلیلی بر تمایل به تبلور مجدد نفلین در این سامانه باشد [۱۷]. این پدیده در نمونه GCaNeph مشاهده نمی شود که احتمالاً به علت پایداری بالای این شیشه در برابر تبلور است [۱۸].

همچنین وجود پیک گرمازا در دمای ۲۰۰ تا ٤٠٠ درجه سلسیوس، بهدلیل خروج آبهای سطحی در نفلین است که بهنظر میرسد بهعلت حساسیت بالای دستگاه ظاهر شده است؛ اما در نمونه GCaNeph حساسیت دستگاه کمتر بوده و این پدیده شناسایی نشد.

برای مقایسه چگالی شیشههای بهدست آمده از دو نمونه و GCaNeph، آزمون چگالی پیکنومتری به عمل آمد و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. نتایج دانسیتومتری شیشههای GCaNeph و GNeph

درصد خطا	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	كد شيشه
•/••٦١	2/2019	GNeph
•/••٧١	2/272	GCaNeph

در این پژوهش، تراکم ساختار شیشه تولیدشده از نفلین GCaNeph نسبت به نمونه GNeph بیشتر بود.

در شکل ۹، تغییرات کاهش وزن نمونههای شیشه غوطهورشده در داخل محلول اسیدکلریدریک، برحسب زمان، در سه روز مختلف با فواصل زمانی ۲ روزه رسم شده است.



**شکل ۹**. نتایج آزمودن خوردگی نمونههای شیشه CaNeph ، Neph و NaNeph در محلولهای اسیدی کاهش درصد وزنی در اسید بر حسب روز

طبق نتایج بهدست آمده شیشه نمونه CaNeph تراکم ساختاری بیشتری نسبت به نمونه Neph دارد که می تواند در خواص خوردگی نمونه ها نیز تأثیر داشته باشد. در مطالعات قبلی [۱]، شیشه موردنظر فقط با مخلوط نفلین و آهک تولید شده بود که در کار حاضر، کربنات سدیم و سیلیس نیز به فرمول بندی اضافه شد تا این شیشه خاصیت ریخته گری داشته باشد؛ بدین ترتیب می توان ادعا کرد که با آسیاب نفلین، خاصیت





تفاوت پاسخ طیف رامان با طیف مادون قرمز در هنگام برخورد به ماده در این است که ارتعاشات متقارن و نامتقارن پیوندها در ماده، بهترتیب در مقابل امواج مادون قرمز و امواج رامان غیرفعالند. نوارهای رامان تفکیکشده از هم بدین صورت شناسایی میشوند که هرچه تعداد چهاروجهی شرکتکننده در هر حلقه و زاویه داخل چهاروجهی کمتر باشد، انرژی تشدید ارتعاش<sup>۲</sup> و بسامد باند بیشتر میشود.

باند تیز اصلی در <sup>۱</sup>-۳۵ ه۱۵ و باند کوچکتر دیگری در ۲۵۵ در ۲۵۵ ه به کشش و خمش مخلوط واحدهای ۳DT<sup>۳</sup> در چهاروجهیها نسبت داده میشود و نوارها در <sup>۱</sup>-۳۵ ه۲۹ و ۱۹۳ ۲۸٤ مشخصه خمش ۳OT مربوط به حلقههای شش– عضوی <sup>۱</sup> است [۱۹].

CaNeph بیک بسیار تیزی که در '-۱۱۰۰ در نمونه CaNeph دید دیده میشود، میتواند به چینش منظم Al مربوط باشد که در این نمونه نسبت به نمونههای NaNeph و Neph بیشتر مشاهده میشود [۲۰]. در نمونه Neph، این پیک خاص، نسبتاً پهن و ضعیف است که میتواند به تغییرات گسترده طول اتصال و معیف است که میتواند به تغییرات گسترده طول اتصال و درنتیجه بینظمی در شبکه Si-O-Al مربوط باشد. البته بازه '-۲۰ ۲۰۰ تا '-۲۰۰ در این بازه بسیار شدیدتر از سایر بازههاست. تغییرات پیک در این بازه بسیار شدیدتر از سایر بازههاست. ترکیبی از ارتعاشات خمشی Si-O-Si و O-Si مربوط به ترکیبی از ارتعاشات خمشی Si-O-Si و O-Si مول موج کوتاه تر نیز چینش چند وجهی ها در مواجه با بازه طول موج کوتاه تر نیز

<sup>4</sup> 6-membered Rings

کاهش وزن، بهسرعت در نمونههای شیشهای تودهای شکل GCaNeph و GNaNeph به کمترین مقدار خود میرسد. این امر نشان میدهد که اجتماع و تمرکز قلیائیها در محلول اسیدشویی، ممکن است سبب افزایش نرخ اسیدشویی شود؛ ولی در نمونه GNeph با خروج سیلیس از شیشه، بسیار سریع تر رخ میدهد. ازاینرو می توان گفت ساختار شیشه تودهای GNeph در محیط اسیدی، با افزایش زمان، دچار خوردگی می شود.

۳-۵- طيفسنجي رامان

شکل ۱۰، نتایج طیفسنجی رامان نمونههای خاک CaNeph ،NaNeph را که در معرض طول موج لیزر ۵۳۲ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفتند، نشان میدهد.







<sup>1</sup> Raman Spectroscopy

<sup>2</sup> Vibration's Resonance Energy

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Tetrahedral-Octahedral-Tetrahedral

پایداری شیشه نفلین بهدستآمده، افزایش پیدا میکند؛ اگر چه ممکن است تغییرات محسوسی در نقطه ذوب ایجاد نشود. اگر هر روز محلول اسیدشویی عوض شود، حلالیت و

سلسیوس افزایش یافت. با توجه به قیمت بالای آلومینا در شیشه، ازاین پس می توان از این نوع نفلین در صنعت شیشه و یا چینی استفاده کرد.

٥- سپاسگزاري

از آقای مهندس جباری در پژوهشگاه مواد و انرژی و نیز صنایع معدنی نفلین کلیبر که نویسندگان مقاله را در انجام این پژوهش یاری کردند و یا با حمایت معنوی نظیر کمک فنی یا آزمایشگاهی، نقش سازندهای در شکل گیری این پژوهش داشتند، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Burat, F., Kangal, O., Onal, G., "An alternative mineral in the glass and ceramic industry: Nepheline syenite", *Minerals Engineering*, Vol. 19, No. 4, (2006), 370-371. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.015
- Aydın, T., Kunduracı, N., Akbay, A., "The effect of Nepheline syenite addition on pyroplastic deformation of sanitarywares", *Science of Sintering*, Vol. 50, No. 1, (2018), 85-94. https://doi.org/10.2298/SOS1801085A
- Ozturka; Z. B., Yildiz, B., "The effect of different fluxes on thermal behavior of floor tile glazes", *Acat Physica Polonica A*, Vol. 127, No, 4, (2015), 1183-1185. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1183
- Wang, M. Ch., Wu, N. Ch., Hon, M. H., "Preparation of Nepheline glass-ceramics dental porcelain and their application", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 37, No. 4, (1994), 370-375. https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90177-5
- Maeda, K., Hirose, M., Kobayashi, T., "High performance transparent glass-ceramics for optical components", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 123, No. 10, (2015), 949-954. https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.949
- Navrotsky, A., Perwdeau, G., Mcmillan, P., Coutures, J., "A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silicacalcium aluminate and silica-sodium aluminate", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, No. 11, (1982), 2039-2047. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90183-1
- Gurevich, B. I., Kalinkin, A. M., Tyukavkina V. V., "Effect of the mechanical activation of Nepheline concentrate on its binding properties in mixed cements", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 86, No. 7, (2013), 965-970. https://doi.org/10.1134/S1070427213070045
- Guzmán-Carrillo, H. R., Pérez, J. M., Romero, M., "Crystallisation of Nepheline-based glass frits through fast firing process", *Journal* of Non-Crystalline Solids, Vol. 470, (2017), 53-60. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.043
- Holand, W., Beall, G. H., "Glass ceramic technology", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 31, No. 4, (2015), 550-551. https://dx.doi.org/10.1080/10426914.2015.1059074
- Yang, A. F., Karasev, A., Jonsson, P. G., "Effect of Nepheline syenite on iron losses in slags during desulphurization of hot metal Annika", *Steel Research International*, Vol. 87, (2015), 5599-5572. https://doi.org/10.1002/srin.201500154
- Jena, S. K., Dhawan, N., Rath, S. S., Rao, D. S., Das, B., "Investigation of microwave roasting for potash extraction from Nepheline syenite", *Separation and Purification Technology*, Vol. 161, (2016), 104–111. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.039

مشخص است. این بازه، ارتعاشات شبکه بلوری که منبعث از کاتیونهای بزرگ کلسیم و سدیم است را نشان میدهد. ولده ' نشان داد که اگر مکان و موقعیت پیوندهای Si-Al منظمتر شود، شدت پیک رامان در بازه '-co cm بیشتر می شود. این پدیده منظمتر شدن مکانهای (یا موقعیت های) آلومینوسیلیکات در میکروکلین بیشتر دیده می شود [۲۱].

در پژوهش دیگری نشان داده شد که پیک <sup>۱</sup> ۳۹۶ مربوط به تغییرشکل حلقههای چهارعضوی است که از طریق مربوط به تغییرشکل حلقههای چهارعضوی است که از طریق حرکت اتمهای اکسیژن پلساز به سمت مرکز حلقه (بهغیر از مکانهای حلقوی که در آن آلومینیوم وجود دارند) ایجاد می شود مکانهای بهصورت مشهود در NaNeph مشاهده می شود. گفته شده است که گرایهٔ <sup>۲</sup> ارتعاشی زیر <sup>۱–</sup>۲۸۹ مربوط

به جابهجائی اتمهای سدیم در جهت عمود بر محور بلوری a در نمونه آلبیت است که منجر به جابهجایی برشی چهاروجهی ها در محیطی متأثّر از اتمهای سدیم می شود [۲۱] که این پدیده در نمونه NaNeph اتفاق می افتد و نشان دهنده نفوذ اکسید سدیم در ساختار خاک نفلین است.

٤- نتيجه گيري

در کار حاضر از مطالعات طیفسنجی و پراش اشعه ایکس برای بررسی تغییر ساختار خاک نفلین با استفاده از دو روش هیدروترمال و آسیاب در حضور سود و آهک استفاده شد و خواص فیزیکی- شیمیایی شیشههای مبنا و بهدستآمده از این نمونهها مقایسه شد. در نمونه آسیاب شده با آهک، ساختار نفلین تخریب و میکروکلین ریزتر شد. مقاومت شیمیایی شیشههای Reph و میکروکلین ریزتر شد. مقاومت شیمیایی شیشههای بود. تراکم ساختار شیشه GCaNeph نسبت به GoenPh بود. تراکم ساختار شیشه GCaNeph نسبت به GNeph روma بود. تراکم ساختار شیشه ای برابر بیشتر از شیشههای در بود. تراکم ساختار شیشه می بود. تراکم ساختار شیشه می بود. تراکم ساختار شیشه ای پود. تراکم می فاز میکروکلین در بود. نمیتر بود. نسبت حجمی فاز میکروکلین در مصرفی در تهیه شیشه در کار حاضر، ۱۰ درصد وزنی بالاتر از نمونه شیشههای مشابه بود. شیشههای تجاری، تخت و نمونه شیشههای مشابه بود. شیشههای تجاری، تخت و تشده است (در این شیشهها میزان نفلین کمتر استفاده می شود). ت ع در نمونه GNaNeph و GCaNeph، حدود ۲۵ تا ۳۷ درجه

- Berlanga, G., Acosta-Maeda, T., Sharma, S., Porter, J., Dera P., Shelton, H., Taylor G., Misra, A., "Remote Raman spectroscopy of natural rocks", *Applied Optics*, Vol. 58, No. 32, (2019), 8971-8980. https://doi.org/10.1364/AO.58.008971
- Goryainov, S. V., Secco, R. A., Huang, Y., Liu, H., "Amorphization and post-amorphous phases of NaA zeolite at high -T conditions ", *High Pressure Research*, Vol. 26, No. 4, (2006), 395-400. https://doi.org/10.1080/08957950601092291
- Rostami; S., Farzanegan, A., Rahmani, A., Yousefi, A., "Simulation and genetic algorithms for optimizing comminution circuit at Gol-e-Gohar Iron plant", *International Journal of Engineering*, Vol. 26, No. 6, (2013), 663-670. http://www.ije.ir/article\_72136\_
- Mckeown, D. A., "Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 °C through the melting temperature", *American Mineralogist*, Vol. 90, No. 10, (2005), 1506-1517. https://doi.org/10.2138/am.2005.1726
- Frogner, P., Broman, C., Lindblom, S., "Weathering detected by Raman spectroscopy using Al-ordering in albite ", *Chemical Geology*, Vol. 151, No. 1-4, (1998), 161–168. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00077-1

- Schroeyers, W., Naturally occurring radioactive materials in construction, Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action, Tu1301 NORM4Building), 1<sup>st</sup> Edition, Woodhead Publishing, (2017). https://doi.org/10.1016/C2016-0-00665-4
- Tolf, M. P., Lasaga, A.C., Panatano, C., White, W. B., "The kinetics of dissolution of Nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>)", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, No. 3, (1986), 379-392. https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90191-2
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K. U., Lenci, T., "Viscosity, fragility, and configurationally entropy of melts along the join SiO<sub>2</sub>-NaAlSiO<sub>4</sub>", *American Mineralogist*, Vol. 82, No. 9-10, (1997), 979-990. https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1014
- Onodera, Y., Takimoto, Y., Hijiya, H, "Origin of the mixed alkali effect in silicate glass", *NPG Asia Materials*, Vol. 11, No. 75, (2019), 180-184. https://doi.org/10.1038/s41427-019-0180-4
- Ligny, D., de Richet, P., Westrum, E., "Heat capacity and entropy of rutile (TiO<sub>2</sub>) and Nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>)", *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 29, No. 1-3, (2002), 267-272. https://doi.org/10.1007/s00269-001-0229-z
- Kucuk, A., Clare, A. G., Jones, L. E., "Differences between surface and bulk properties of glass melts I. Compositional deference's and impudence of volatilization on composition and other physical properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 261, (2000), 28-38. https://doi.org/ 10.1016/S0022-3093(99)00610-9