



KfK 4934
September 1991

Mechanismus und Kinetik der (Na,K)-Entmischung in Ge-substituierten Alkalifeldspäten

B. Kusatz
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4934

Mechanismus und Kinetik der (Na,K)-Entmischung
in Ge-substituierten Alkalifeldspäten

Birgitta Kusatz

Dissertation
Universität Münster

D6, 1987

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Mechanismus und Kinetik der (Na,K)-Entmischung in Ge-substituierten Alkalifeldspäten

Minerale entmischen über einen Keimbildungsmechanismus oder über spinodalen Zerfall. Es ist jedoch häufig schwierig, beide Mechanismen experimentell in ein und demselben Oxidsystem nachzuweisen. So kann man an Alkalifeldspäten im Labor zwar spinodalen Zerfall studieren, die Na,K-Interdiffusionskinetik ist aber zu langsam, um Keimbildung zuzulassen. Diese experimentellen Grenzen im System natürlicher Alkalifeldspäte lassen sich überwinden, wenn man Si (teilweise) durch Ge substituiert. Dadurch werden der kohärente und inkohärente Solvus angehoben, die Soliduskurve gesenkt und die Kurve der displaziven Transformation zur K-reichen Seite des Phasendiagramms hin verschoben. In Entmischungsversuchen treten zwei Gefügetypen auf: (1) kurze, weitständige, linsenförmige Lamellen, die auf Keimbildung und Wachstum zurückgeführt werden, (2) schmale, engständige Lamellen, die nur in Proben im inneren Bereich des Solvus auftreten und spinodaler Entmischung zugeordnet werden. Entmischung durch Keimbildung und Wachstum kann sowohl zwischen inkohärentem und kohärentem Solvus als auch zwischen kohärentem Solvus und kohärenter Spinode erzeugt werden. In Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung entstehen entweder Na- oder K-reiche Lamellen in der homogenen Matrix. Direkte Temperung der Proben auf einer Precession-Kamera und Beobachtungen mit dem TEM geben Aufschluß über verschiedene Stadien des Entmischungsprozesses. Die Kinetik der Entmischung wurde mit TTT-Diagrammen verfolgt. Daraus abgeleitete Aktivierungsenergien nehmen mit steigendem Si-Gehalt stark zu. Die mit TEM und Lichtmikroskop beobachteten Lamellenbreiten liegen zwischen $\approx 100 \text{ \AA}$ und einigen μm . Die Beeinflussung des Entmischungsverhaltens durch Ge-Substitution führt zu einem besseren Verständnis der Entmischung in natürlichen Alkalifeldspäten.

Mechanism and Kinetics of (Na,K)-unmixing in Ge-substituted Alkalifeldspars

Exsolution in minerals may develop via nucleation-and-growth or via spinodal decomposition. However, experimentally it turned out to give evidence for both mechanisms to be operative in one and the same oxide system. In alkali feldspars, for example, only spinodal decomposition can be studied in the laboratory. The Na,K interdiffusion kinetics is too slow to allow nucleation to occur. These experimental limitations in the natural alkali feldspar system can be overcome when Si is (partly) substituted by Ge. This causes the coherent and incoherent solvi to raise, the solidus curve to lower, and the curve of the displacive transformation to shift towards the K-rich side of the phase diagram. In exsolution experiments two types of textures were observed: (1) short, widely spaced, lense shaped lamellae ascribed to nucleation-and-growth, (2) thin, closely spaced lamellae, occurring only with samples located in the central part of the solvus, are ascribed to spinodal decomposition. Nucleation-and-growth directed exsolution could be produced between the incoherent and coherent solvi as well as between the coherent solvus and the coherent spinodal. Depending on bulk composition, either Na- or K-rich lamellae nucleate in the homogeneous matrix. In situ annealing on a precession camera and TEM observation resolve various stages of the exsolution process. The kinetics of exsolution is followed by TTT-diagrams. Activation energies derived therefrom increase strongly with increasing Si-content. Lamellar widths observed by TEM and light microscopy range between $\approx 100 \text{ \AA}$ and some μm . Modifying the exsolution behaviour by partial Ge-substitution helps to better understand exsolution in natural alkali feldspars.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A	<u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
B	<u>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u>	10
	1. Freie Enthalpie einer binären Mischung	10
	2. Typen der Entmischung in Alkalifeldspäten	11
	3. Geometrie und Lage der kohärenten Entmischungskörper in Alkalifeldspäten	14
	4. Mechanismen der Entmischung	15
	5. Grundlagen der Solvusberechnung	19
C	<u>EXPERIMENTE IM SYSTEM (Na,K)[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈]</u>	28
I.	UNTERSUCHUNGEN AN HOMOGENEN MISCHKRISTALLEN	28
	1. Präparation der Proben	28
	2. Berechnung der Gitterparameter	30
	3. Erstellung eines Eichdiagramms	32
II.	BESTIMMUNG DER KURVE DER DISPLAZIVEN TRANSFORMATION	33
III.	HOMOGENISIERUNG MECHANISCHER GEMENGE ZUR BESTIMMUNG DES <i>STRAIN</i> -FREIEN SOLVUS	38
IV.	ENTMISCHUNGSEXPERIMENTE ZUR BESTIMMUNG DES KOHÄRENTEN SOLVUS	42
	1. Aussagen der Röntgen-Pulveraufnahmen	42
	2. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop	48
	2.1 Zweiphasige Entmischung	48

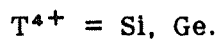
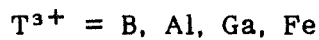
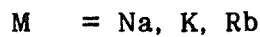
2.2	Einphasige Entmischung	51
3.	Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	53
4.	Reflexanordnung in Precession-Einkristallaufnahmen	55
4.1	Zwillingsgesetze	55
4.2	Entmischungsphänomene	56
4.3	Entmischungsprozesse in einem AlSi_3 -Feldspat	59
4.4	Entmischungsprozesse im System	
	$(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$	62
	4.4.1 Zweiphasige Entmischung	62
	4.4.2 Einphasige Entmischung	72
5.	Untersuchungen mit dem Transmissionselektronen-	
	mikroskop (TEM)	74
5.1	Grundlagen	74
5.2	Entmischungseffekte in natürlichen Feldspäten	75
5.3	Verzwilligung und Entmischung im System	
	$(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$	77
5.4	Mikroanalyse der Entmischungslamellen	86
V.	BESTIMMUNG DER LAGE DES KOHÄRENTEN SOLVUS	89
1.	Bestimmung der Lage des <i>scheinbaren</i> kohärenten Solvus	
	aus den $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen der zweiphasig entmischten	
	Proben	89
2.	Bestimmung des <i>wahren</i> kohärenten Solvus	99
2.1	Korrektur des <i>scheinbaren</i> kohärenten Solvus nach	
	der Methode von YUND und TULLIS (1983)	99
2.2	Berechnung des kohärenten Solvus aus der Lage	
	der Spinode	101
3.	Auswertung der $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen einphasig entmischter	
	Proben	104

3.1	Entmischung oberhalb des kohärenten Solvus	104
3.2	Gewinn an freier Enthalpie bei der Entmischung	110
3.3	Entmischung unterhalb des kohärenten Solvus	114
4.	Vergleich der Gefügebilder entmischter Proben verschiedener Lage im Solvusbereich	117
5.	Symmetrie und Beugung	123
6.	Re-Homogenisierung entmischter Proben	132
VI.	KINETIK DER ENTMISCHUNG; BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE	136
D	<u>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG</u>	150
E	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	158
F	<u>ANHANG</u>	
I.	(201)-REFLEXLAGEN IM SYSTEM (Na,K)[AlGe _{2,1} Si _{0,9} O ₈] IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERZEIT FÜR DIE ZUSAMMENSET- ZUNGEN MIT 20, 30, 40, 50, 60 UND 70mol% K-FELDSPAT	164
II.	VORVERSUCHE IM SYSTEM (Na,K)[AlGe ₃ O ₈]	177

A EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Minerale besitzen ein Gedächtnis für Geschichte. Ein Teil ihrer Geschichte kann in Entmischungs-Mikrostrukturen festgehalten sein, die geeignet sind, die thermische Entwicklung von Gesteinen aufzuzeichnen. Alkalifeldspäte - seien sie natürlicher oder synthetischer Herkunft - sind wegen ihrer petrologischen Bedeutung besonders wichtige Studienobjekte.

Ihre allgemeine Formel ist $M[T^{3+}T_3^{4+}O_8]$, wobei



Natürliche Alkalifeldspäte besitzen im wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Es sind tetraedrische Gerüststrukturen mit einer durch Al,Si-Ordnung/Unordnung und displazive Umwandlung bedingten Polymorphie. Die beteiligten Raumgruppen sind $C2/m$ und $C\bar{1}$.

Die Beziehungen der stabilen Phasen sind in Abb. 1 dargestellt. Während auf der K-reichen Seite des Diagramms der Symmetriewechsel $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ nur bei langsamer Abkühlung durch Al,Si-Ordnung möglich ist (diffusive Umwandlung), tritt auf der Na-Seite auch bei rascher Abkühlung Symmetrierniedrigung durch eine Scherbewegung des Gerüsts um das Na-Atom ein (displazive Umwandlung) (vgl. Abb. 2).

Zwischen den Na- und K-Endgliedern liegt eine breite Mischungslücke.

Von den vier Hauptursachen für eingeschränkte Mischbarkeit in kristallinen Lösungen

- unterschiedliche Ionengröße
- unterschiedlicher Bindungscharakter

- unterschiedliche Valenz
- unterschiedliche Elektronenkonfiguration

kommt nur die erste in Frage: der Ionenradius von K^+ [IX] beträgt 1.55Å, der von Na^+ [VII] 1.13Å (SHANNON & PREWITT, 1969).

Außer der - dem "stabilen Solvus" entsprechenden - inkohärenten Verwachsung der Entmischungsprodukte tritt kohärente Verwachsung auf.

Mechanismus und Kinetik der kohärenten Na,K-Entmischung in Alkalifeldspäten $(Na,K)[AlSi_3O_8]$ wurde zuletzt von YUND und anderen detailliert untersucht (s. als Übersicht: YUND, 1984). Sie zeigten, daß experimentell nur ein einziger Entmischungsmechanismus darstellbar ist:

Spinodale Entmischung. Das Entmischungsprodukt besteht dann aus schmalen, 100 - 500Å dicken Na- und K-reichen Lamellen. Sie sind wie in natürlichen Kryptoperthiten kohärent verwachsen mit einer gemeinsamen Verwachsungsebene $\approx \parallel(\bar{6}01)$. Während des Entmischungsprozesses ändern die Lamellen ihre Zusammensetzung, bis sie dem kohärenten Solvus entspricht. Beide, die K- und die Na-reichen Lamellen, sind monoklin, da die Kurve der displaziven und diffusiven Transformation den kohärenten Solvus unterhalb des experimentell nutzbaren Temperaturbereichs schneidet (Abb. 2). Bei Temperaturen unterhalb der displaziven Umwandlung, bei denen Entmischung mit Entmischungsprodukten unterschiedlicher Symmetrie möglich wäre, setzt die Kinetik den experimentellen Untersuchungen Grenzen.

Aber auch im Bereich zwischen kohärentem und inkohärentem Solvus, in dem ein Keimbildungs-/Wachstumsmechanismus zu fordern ist, konnte YUND (1984) keine Entmischung nachweisen. Deshalb wurde der inkohärente Sol-

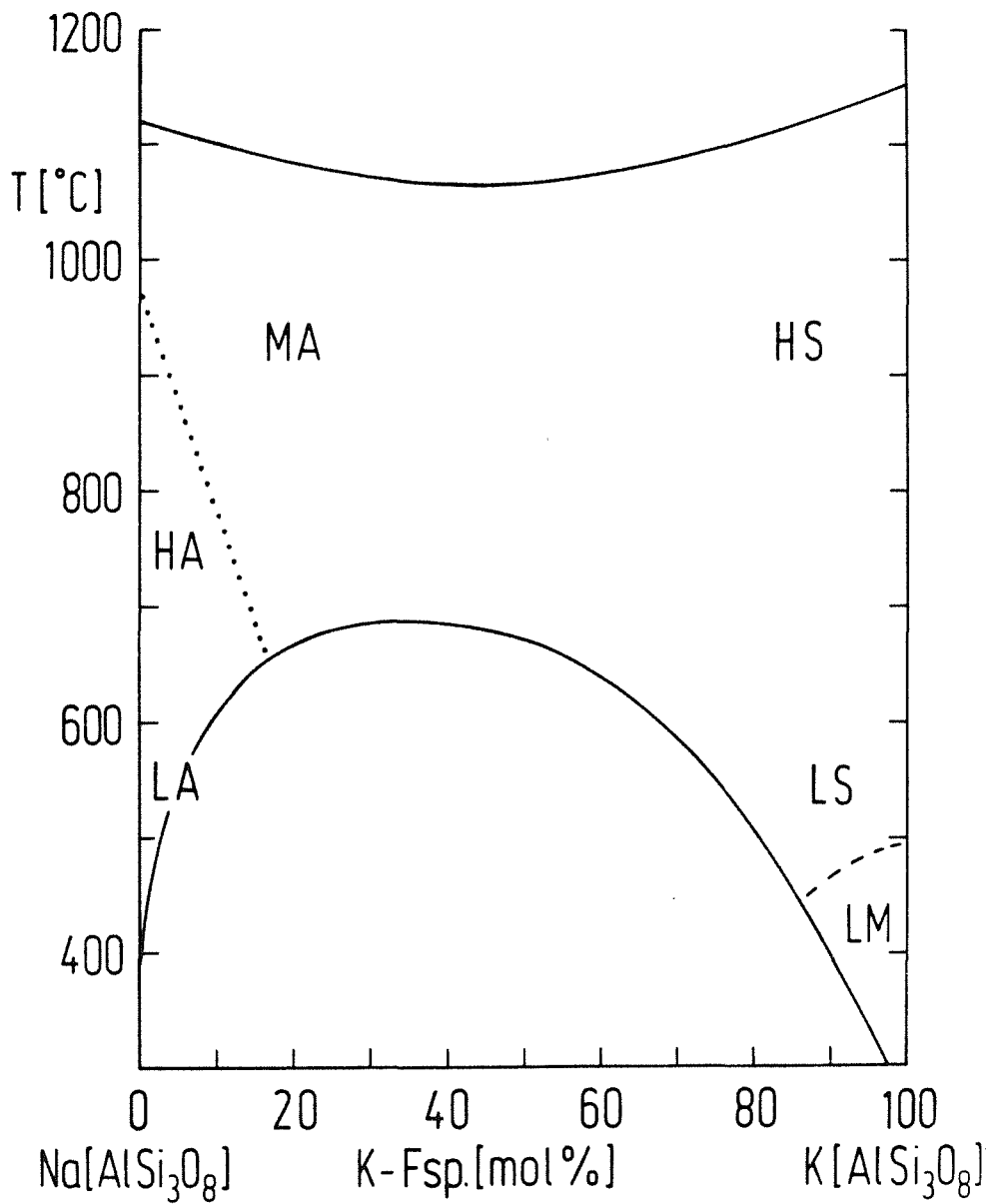


Abb. 1 Schematisches Phasendiagramm der Alkalifeldspäte mit diffusiver Transformation (gepunktete Kurve)

- MA = Monalbit-Modifikation
- HA = Hoch-Albit-Modifikation
- LA = Tief-Albit-Modifikation
- HS = Hoch-Sanidin-Modifikation
- LS = Tief-Sanidin-Modifikation
- LM = Tief-Mikroclin-Modifikation

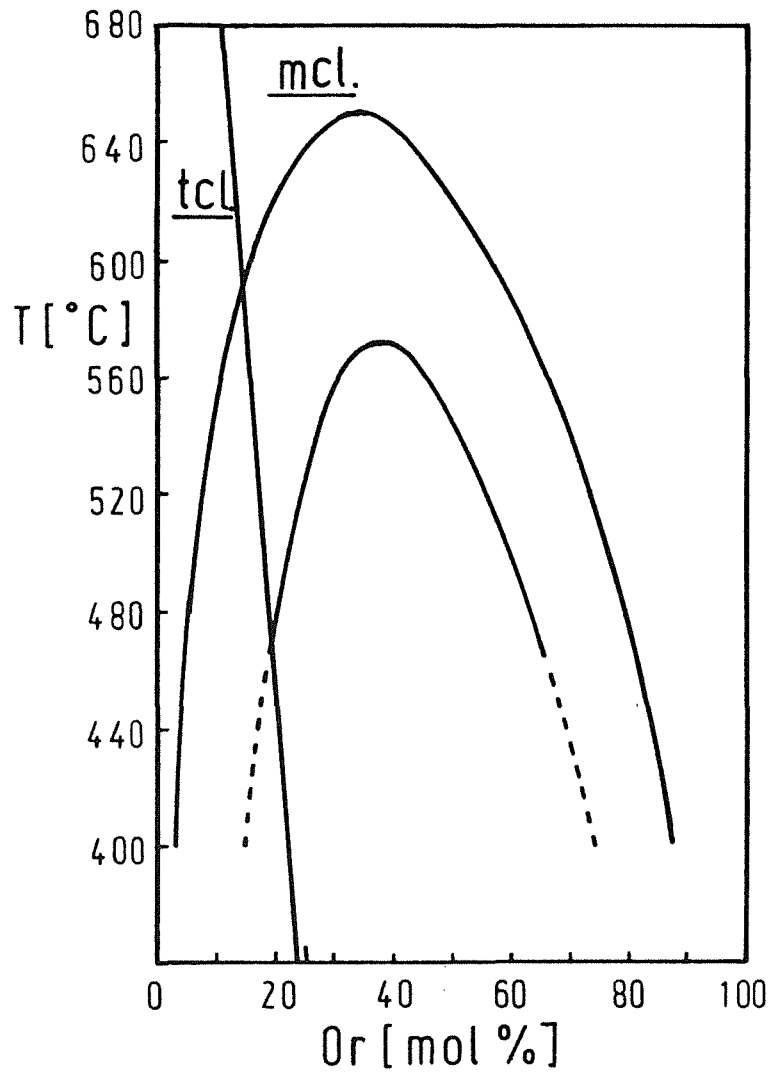


Abb. 2 Kurve der displaziven Transformation im System $(Na,K)[AlSi_3O_8]$, entsprechend der Al,Si-Verteilung bei $T_{\text{equil}} = 800^\circ\text{C}$ (KROLL et al., 1980).
Lage des inkohärenten Solvus (äußere Kurve) (SMITH & PARSONS, 1974)
Lage des kohärenten Solvus (innere Kurve) (SIPLING & YUND, 1976)

vus nicht mit Entmischungs- sondern mit Mischungsversuchen bestimmt. Abb. 2 zeigt den Subsolidusbereich des Phasendiagramms $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ mit experimentell ermitteltem kohärentem und inkohärentem Solvus sowie der Kurve der displaziven Transformation.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Entmischungsverhalten eines den natürlichen Alkalifeldspäten entsprechenden Systems zu untersuchen, das erlaubt, auch die Entmischungsbeziehungen, die in natürlichen Alkalifeldspäten aus kinetischen Gründen nicht darstellbar sind, zu erfassen.

In Betracht kommen Alkalifeldspäte, in denen ein kleineres durch ein größeres tetraedrisches Kation substituiert ist (z.B. Si durch Ge oder Al durch Ga). Bei einer gegebenen Temperatur ist zu erwarten, daß z.B. in Ge-substituierten Feldspäten die Diffusität der A^+ -Ionen größer ist als in reinen Si-Feldspäten. Die kritische Temperatur steigt an und die Schmelztemperaturen sinken, wodurch die Beweglichkeit der A^+ -Ionen zunimmt.

Untersuchungen von PENTINGHAUS & BAMBAUER (1971) und PENTINGHAUS (1980) sowie anderen Autoren an Ge-substituierten Na,K-Feldspäten weisen dieses System als geeignet aus. PENTINGHAUS (1980) konnte Na,K-Entmischung im hohen Subsolidusbereich mittels Röntgen-Pulveraufnahmen nachweisen (s. Abb. 3).

In dem vollständig Ge-substituierten System sind die experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung des Entmischungsverhaltens allerdings begrenzt, weil der Solvus die Soliduskurve schneidet, so daß keine vollständige Serie homogener Mischkristalle als Ausgangssubstanz synthetisiert

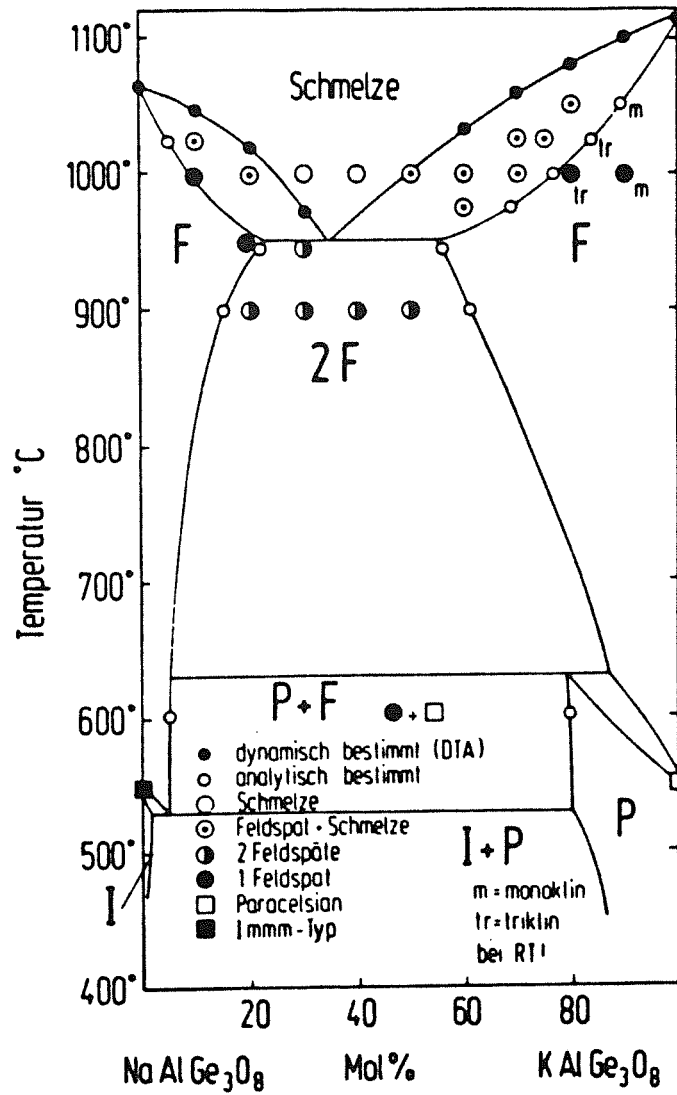


Abb. 3 Phasendiagramm im System $(\text{Na,K})\text{AlGe}_3\text{O}_8$ (PENTINGHAUS, 1980). Da im Vergleich zum Silikatsystem die Schmelzpunkte erniedrigt sind und die Mischungslücke zu höheren Temperaturen ausgedehnt ist, schneidet der Solvus die Soliduskurve.

werden kann (s. Anhang). Um dies zu erreichen, darf nur ein Teil des Siliziums durch Germanium ersetzt werden.

Dabei sollte das Ge:Si-Verhältnis so gewählt sein, daß der Solvus auf seiner Na-reichen Seite von der Kurve der displaziven Transformation so geschnitten wird, daß der Symmetriewechsel bei möglichst hoher Temperatur erfolgt. Dadurch besteht die Möglichkeit, Entmischungsprodukte unterschiedlicher Symmetrie zu erzeugen und z.B. im Hinblick auf die Frage zu untersuchen, ob der Wechsel von monokliner zu trikliner Symmetrie eines der Entmischungskörper in direktem Zusammenhang zum Übergang von kohärenter zu inkohärenter Verwachsung steht, oder ansonsten einen Einfluß auf die Größe und die Gestalt der Entmischungskörper besitzt.

Das System, das diese Forderungen erfüllt, besitzt die Zusammensetzung $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$.

Eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchungen des Entmischungsverhaltens Ge-substituierter Feldspäte ist die Unempfindlichkeit der Al,Si-Verteilung. Sie wurde durch zwei Strukturverfeinerungen von FLÖGEL (1986) an der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{AlGe}_2\text{SiO}_8]$ nachgewiesen, und zwar an einem bei 1040°C, 8 Tage trocken synthetisierten Kristall und zum anderen an einem bei 600°C, 24 Tage bei 1kbar $\text{P}(\text{H}_2\text{O})$ synthetisierten Kristall.

Die Strukturverfeinerungen ergaben folgende Besetzungswahrscheinlichkeiten:

	1040°C	600°C
Ge in T _{1o}	0.51	0.54
T _{1m}	0.44	0.37
T _{2o}	0.52	0.53
T _{2m}	0.53	0.56

Die sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Ge-Atome zeigt, daß keine Änderung der Solvuslage in Abhängigkeit von der Auslagerungs-Temperatur durch Änderung der Ordnungsparameter befürchtet werden muß.

Im folgenden sei der Plan der Arbeit kurz vorgestellt:

Für die aus stöchiometrischen Gläsern hergestellten Mischkristallphasen werden zunächst die genauen Gitterparameter aus Röntgen-Pulveraufnahmen bestimmt. Aus den Lagen der sehr empfindlich auf Änderungen der Na,K-Verhältnisse reagierenden ($\bar{2}01$)-Linien wird ein Eichdiagramm abhängig von der Probenzusammensetzung gewonnen. Dieses Eichdiagramm dient dazu, die Zusammensetzungen der Entmischungsprodukte auf einfache Weise aus der Gittermetrik zu bestimmen.

Die Lage der Kurve der displaziven Transformation wird mit Heizversuchen auf Röntgen-Einkristall- und Röntgen-Pulverkameras festgelegt.

Für alle weiteren Experimente ist zunächst die Lage des inkohärenten Solvus als fester Bezugsrahmen von Bedeutung. Aus der Homogenisierung mechanischer Gemenge lassen sich die Zusammensetzungen koexistierender Phasen bestimmen. Eine Least-Squares-Verfeinerung liefert unter Verwendung von Zwei-Parameter-Margules-Gleichungen (MARGULES, 1895) den *strain*-freien Solvus. Über den gesamten Bereich der Mischungslücke können dann Proben getempert und ihr Entmischungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperzeit lichtmikroskopisch, raster- und transmissions-elektronenmikroskopisch sowie röntgenographisch mit Pulver- und Einkristallaufnahmen untersucht werden.

Lichtmikroskopische Beobachtungen sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen bieten die Möglichkeit, Änderungen im Entmischungsgefüge festzustellen, zu beschreiben und eventuell Rückschlüsse auf unterschiedliche Entmischungsmechanismen zu ziehen, die durch die Lage der Probe im Phasendiagramm relativ zu Spinode und (kohärentem oder inkohärentem) Solvus bedingt sind. Beobachtungen der Lamellengrenzflächen geben Aufschluß über den Grad der Kohärenz. Mit einem an das Elektronenmikroskop angeschlossenen energiedispersiven Analyse-System können bei ausreichender Lamellengröße die Zusammensetzungen der Entmischungskörper direkt gemessen werden. Ansonsten besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von Elementverteilungsbildern die entmischten Phasen zu identifizieren.

In Elektronenbeugungsbildern sowie Röntgen-Einkristallaufnahmen zeigen sich Lamellenorientierung, Symmetrieverhältnisse und Zwillingsbeziehungen. Die Beugungserscheinungen erlauben auch, zwischen kohärenter und inkohärenter Verwachsung zu unterscheiden.

Durch einen Heizaufsatz auf der Precession-Kamera können homogene Mischkristalle entmischt und gleichzeitig geröntgt werden. Dies erlaubt, die verschiedenen, zeitabhängigen Entmischungsstadien bei vorgegebener Temperatur im Beugungsbild festzuhalten. Es interessieren hier besonders die frühen Stadien der Entmischung.

Schließlich liefert die Auswertung der Zeitabhängigkeit des Entmischungsvorganges in Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagrammen (TTT-Diagrammen) Aussagen über die Entmischungsenergetik.

B THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Freie Enthalpie einer binären Mischung

Der Verlauf der freien Enthalpie eines binären Systems bei gegebenen Druck-Temperatur-Bedingungen legt die Lage der Mischungslücke fest. In Abb. 4 ist der Verlauf der freien Enthalpie einer realen Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch schematisch dargestellt. Die Berührungspunkte (x_{K1} und x_{K2}) der Tangente mit der Kurve (1) definieren koexistierende Zusammensetzungen auf dem *strain*-freien Solvus (Abb. 7, Kurve a). Die Wendepunkte (x_{S1} und x_{S2}) der Kurve (1) geben die Zusammensetzungen an, zwischen denen spinodale Entmischung möglich ist (chemische Spinode) (Abb. 7, Kurve c).

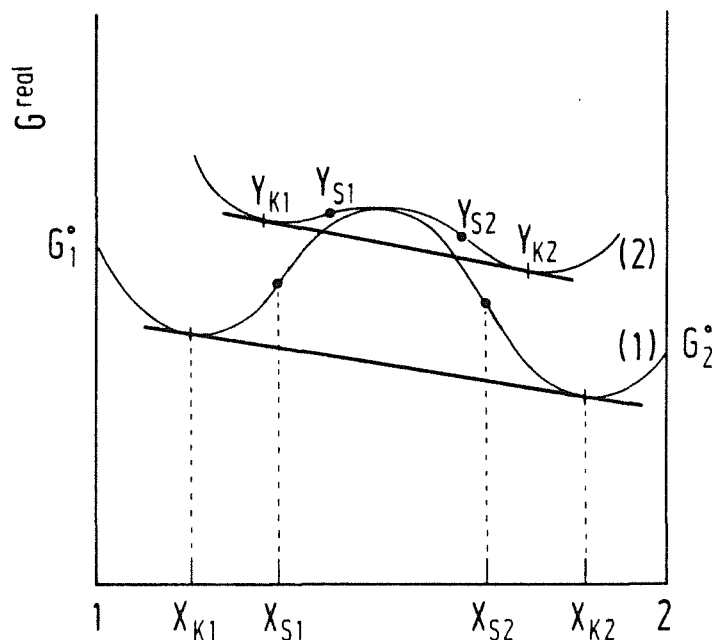


Abb. 4 Schematische Darstellung eines G^{real} - x -Diagrammes. Für Temperatur und Druck dieses Diagrammes sind x_{K1} und x_{K2} Punkte auf dem *strain*-freien Solvus, y_{K1} und y_{K2} Punkte auf dem kokärenten Solvus. Die Funktion (2) berücksichtigt die kohärente *Strain*-Energie.

In diesem Bereich führt jede Fluktuation der Zusammensetzung zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie, außerhalb dieses Bereiches bewirkt sie eine Erhöhung.

In kristallinen Festkörpern ist die chemische Spinode jedoch ohne Bedeutung. Denn hier implizieren Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung Kohärenz. Dies gilt insbesondere für oxidische Systeme, bei denen nur Kationen im ansonsten inerten Sauerstoffgerüst diffundieren.

Kohärenz bei unterschiedlicher Metrik der entmischten Körper aber verlangt, daß vom System elastische Verzerrungsenergie (*Strain-Energie*) aufgebracht wird. Diese muß in der freien Enthalpie für kohärente Entmischung mit berücksichtigt werden. Kurve (2) in Abb. 4 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie für Kohärenz. Die Tangente an diese Kurve gibt die koexistierenden Zusammensetzungen (y_{K_1} und y_{K_2}) des kohärenten Solvus (Abb. 7, Kurve b). Die Wendepunkte (y_{S_1} und y_{S_2}) definieren die kohärente Spinode (Abb. 7, Kurve d).

2. Typen der Entmischung in Alkalifeldspäten

In natürlichen, entmischten Alkalifeldspäten (Perthiten) variiert die Breite der Entmischungslamellen von einigen Zehner Angström (Kryptoperthite) bis zu einigen Millimetern (Makroperthite). Die Lamellenbreite steht nach LAVES & SOLDATOS (1963) in Zusammenhang mit kohärenter, semikohärenter und inkohärenter Verwachsung der entmischten Phasen.

Kohärente Entmischung liegt in Kryptoperthiten vor. Sie kann grundsätzlich nur dann auftreten, wenn die Strukturen der entmischten Phasen

gleich oder sehr ähnlich sind. Durch elastische Verzerrung der beiden Strukturen wird ein kontinuierlicher Übergang der Netzebenen über die Lamellengrenzen hinweg erreicht. Netzebenen, die senkrecht auf den Lamellengrenzen stehen, besitzen in beiden Phasen gleiche Abstände. Das $[\text{AlSi}_3\text{O}_6]$ -Gerüst bleibt bei der Entmischung im wesentlichen unverändert. Es kommt lediglich zu kleinen Änderungen der atomaren Bindungslängen und -winkel durch die Neuverteilung der Alkalien (Abb. 5b) (SMITH, 1974). Die Verzerrung (*Strain*) in der Grenzfläche ist homogen.

Im Fall inkohärenter Entmischung bedingt der Unterschied in der Zusammensetzung der Lamellen auch Unterschiede in den Abständen aller Netzebenen. Die Netzebenen enden in der Verwachsungsfläche. Es kommt zur Ausbildung von Grenzflächen entsprechend gewöhnlicher Korngrenzen (Abb. 5a).

Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es eine kontinuierliche Reihe semikohärenter Stadien. Der teilweise Verlust der Kohärenz äußert sich in der Bildung von Versetzungen in der Grenzfläche. Der *Strain* im Bereich der Lamellengrenzen wird inhomogen (Abb. 5c).

Direct lattice

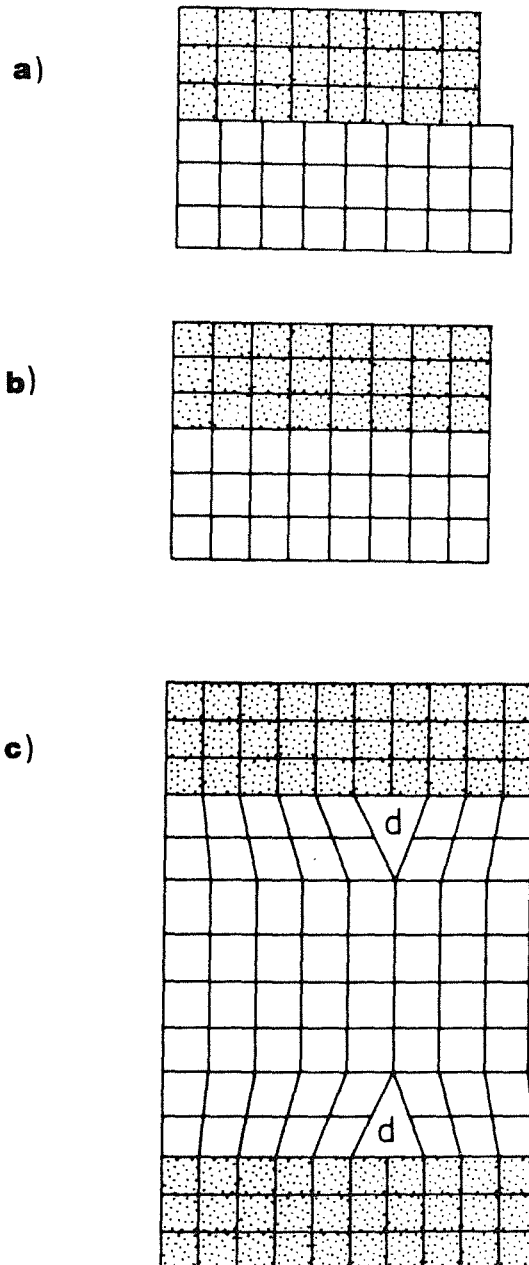


Abb. 5 Schematische Darstellung möglicher Verwachsungstypen bei auftretender Entmischung (SMITH, 1974)
a) inkohärente Verwachsung
b) kohärente Verwachsung
c) semikohärente Verwachsung

3. Geometrie und Lage der kohärenten Entmischungskörper in Alkalifeldspäten

LAVES (1952) bestimmte aus Precession-Aufnahmen verschiedener Schnitte durch das reziproke Gitter, daß die Entmischung in Kryptoperthiten lamellar ist und die Lamellen ungefähr parallel $(\bar{6}01)$ verlaufen. Das stimmt mit optisch bestimmten Orientierungen der Lamellen in Perthiten überein. TEM-Untersuchungen ergaben Orientierungen von $(\bar{8}01)$ und $(\bar{1}001)$.

Diese spezielle Orientierung der Lamellen ist begründet durch die *Strain*-Energie, die bei kohärenter Verwachsung aufgebracht werden muß.

Um die gesamte freie Energie eines Kristalls zu minimieren, müssen beide, die Gibbs-Energie und die *Strain*-Energie, minimal werden. Die Größe des *Strain*-Energie-Terms ist abhängig von der Orientierung der Lamellen, und daher ist die Orientierung der Lamellen so, daß der *Strain* möglichst klein ist.

Die *Strain*-Energie der möglichen Orientierungen ist von zwei Faktoren abhängig (YUND, 1975a) :

(1) Ein Faktor – und dies ist bei Silikaten der dominante – sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten in der Verwachsungsebene. Wie Abb. 5a zeigt, besitzen beide Gitter nicht die gleichen Abmessungen, da die Zusammensetzungen verschieden sind. So beträgt zwischen reinem KAlSi_3O_8 - und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Feldspat die Längenänderung von b- und c-Achse $\approx 1\%$, während die Änderung in a^* – also senkrecht zu b und c – $\approx 5\%$ beträgt; a^* ist die Richtung maximaler Längenänderung. Wenn also die Lamellen parallel zu (100) sind, so wird die für Kohärenz aufzubringende *Strain*-Energie geringer sein, als wenn die Lamellen parallel zu (010)

sind. Die Lamellen bevorzugen die Orientierung, die minimalen *Strain* bewirkt.

(2) Der zweite zu betrachtende Faktor ist die elastische Anisotropie des Kristalls. Die zur elastischen Stauchung oder Dehnung eines Kristalls notwendige Kraft ist richtungsabhängig. Wenn die Orientierung der Ebene mit minimalem geometrischen *Strain* parallel zur festesten Richtung des Kristalls liegt, so resultiert eine Anpassung in der Orientierung der Lamellen. Da jedoch die elastische Anisotropie der meisten Silikate - so auch der Alkalifeldspäte - gering ist, bleibt ihr Einfluß bei der Bestimmung der Lamellenorientierung meist sekundär. Tatsächlich weicht die beobachtete Lamellenlage - $\ast(\bar{6}01)$ bis $(\bar{1}001)$ - nur wenige Grad von der bc-Ebene ab.

Die Dominanz des geometrischen Faktors macht außer der Lage auch die Geometrie der Entmischungskörper verständlich. Wegen der ähnlichen Abmessungen in zwei Raumrichtungen - b und c - ist grundsätzlich die Ausbildung von Lamellen zu erwarten. Bei unterschiedlichen Dimensionen in allen drei Raumrichtungen würden die Entmischungskörper eher isometrisch und bei Abweichung in nur einer Raumrichtung spindelförmig auftreten.

4. Mechanismen der Entmischung

Entmischungsprozesse können nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen:

(a) Keimbildung und Wachstum

Keimbildung erfordert die Ausbildung einer Grenzfläche, die kohärent bis

inkohärent sein kann. Es muß also Oberflächen- und/oder Verzerrungsenergie aufgebracht werden. Die dadurch bedingte Keimbildungsbarriere verlangt, daß ein kritischer Keimradius erreicht wird. Sie kann die Entwicklung von Keimen selbst in geologischen Systemen verhindern.

(b) Spinodale Entmischung

Bei spinodaler Entmischung werden die bei jeder Temperatur vorhandenen zahlreichen, zufälligen Fluktuationen der Zusammensetzung verstärkt (CAHN, 1968). Die freie innere Energie des Kristalls wird dadurch erniedrigt. Beim Anwachsen der Fluktuationen bleiben die kohärenten Verwachsungsgrenzen zwischen den Lamellen erhalten. Für diesen Ablauf der Entmischung ist keine Keimbildung notwendig, also auch keine Keimbildungsbarriere zu überwinden. Spinodale Entmischung setzt rasch ein und erfaßt das ganze Korn. Die Schwankungen in der Zusammensetzung ändern sich kontinuierlich vom Ausgangsstadium zu einem Zustand maximaler Zusammensetzungsunterschiede entsprechend dem kohärenten Solvus.

Anschaulich vorstellbar ist dieser Prozeß der spinodalen Entmischung als Änderung der Amplitude (λ Zusammensetzung) und der Wellenlänge (λ Abstand zwischen gleichen Zusammensetzungsbereichen) einer sinusförmigen Welle mit der Zeit. Dies ist in Abb. 6 unten (CAHN, 1968) dargestellt. C_0 ist die Zusammensetzung der Ausgangsphase. C_a und C_b sind die koexistierenden Zusammensetzungen der entmischten Phasen. Im Vergleich dazu zeigt der obere Teil des Diagramms Entmischung durch Keimbildung und Wachstum. Das Endergebnis einer spinodalen Entmischung ist von einem kohärenten Keimbildungsmechanismus nicht zu unterscheiden.

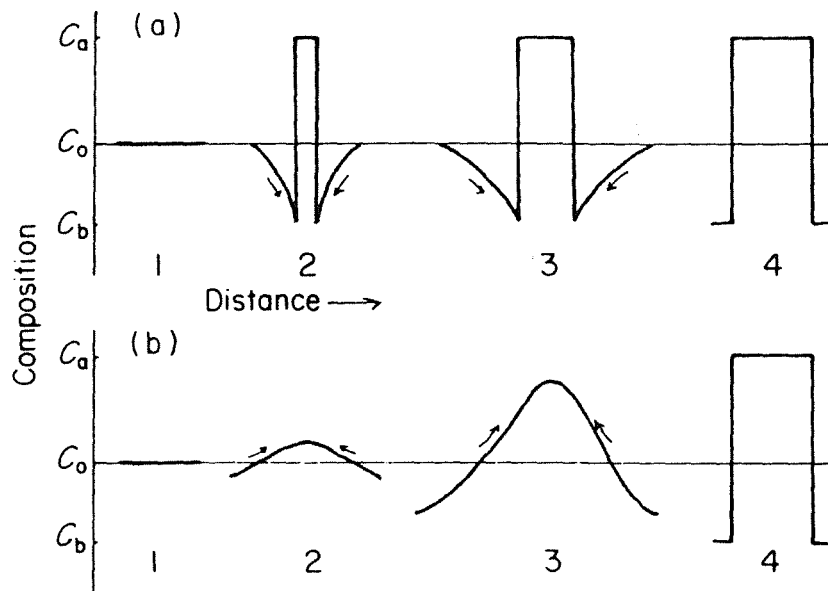


Abb. 6 Darstellung der Entmischungsmechanismen (CAHN, 1968)
 a) Keimbildung und Wachstum
 b) Spinodale Entmischung.
 Anfangs- und Endstadium sind in beiden Fällen gleich.

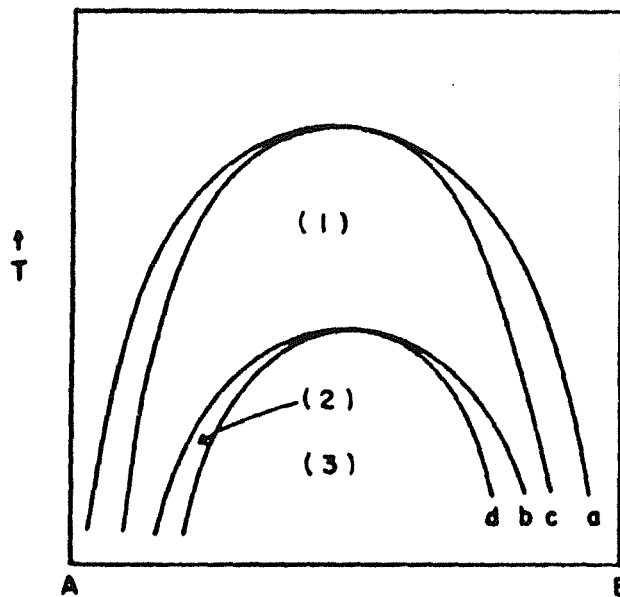


Abb. 7 Schematische Darstellung der Mischungslücke eines Phasendiagrammes (YUND, 1975b)
 (a) *strain*-freier Solvus, (b) kohärenter Solvus,
 (c) chemische Spinode und (d) kohärente Spinode.

Im folgenden sei die Beziehung zwischen den beiden unterschiedlichen Entmischungsmechanismen und den Solvi des Phasendiagramms erläutert. Abbildung 7 zeigt den Subsolidus-Bereich eines binären Systems mit Mischungslücke: (a) ist der *strain*-freie Solvus, (b) der kohärente Solvus, (c) die chemische Spinode und (d) die kohärente Spinode. Zwischen *strain*-freiem Solvus und kohärentem Solvus existieren je nach dem Grad der Kohärenz entmischter Phasen zahlreiche semikohärente Solvi.

Ohne Berücksichtigung der chemischen Spinode - sie ist für den Entmischungsprozeß in Kristallen ohne Bedeutung - kann man drei Bereiche unterscheiden:

Im metastabilen Bereich (1), zwischen *strain*-freiem Solvus und kohärentem Solvus, ist Entmischung nur nach dem Keimbildungsmechanismus möglich. Die Verwachsung ist inkohärent bis semikohärent.

Entmischung zwischen kohärenter Spinode und kohärentem Solvus im metastabilen Bereich (2) erfordert ebenfalls Keimbildung. Der Unterschied zu Bereich (1) besteht darin, daß die Keime hier vollständig kohärent sind.

Nur im instabilen Bereich (3) unterhalb der kohärenten Spinode kann Entmischung ausschließlich nach dem spinodalen Mechanismus erfolgen. Es gibt keine energetischen Barrieren, die den Kristall daran hindern könnten, spinodal zu entmischen. Die Entmischungsprodukte sind immer kohärent verwachsen.

Kohärent entmischte Phasen aus den Bereichen (2) und (3) können in ihrer Zusammensetzung den kohärenten Solvus nicht ohne Verlust ihrer Kohärenz verlassen.

5. Grundlagen zur Solvusberechnung

Die freie Enthalpie einer realen Mischung (G^{real}) setzt sich aus der freien Enthalpie der mechanischen Mischung (G^{mech}), der freien Enthalpie der idealen Mischung (G^{id}) und der freien Exzeßenthalpie (G^{ex}) zusammen:

$$G^{\text{real}} = G^{\text{mech}} + \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^{\text{ex}} . \quad (1)$$

Ist x_i der Anteil der i -ten Komponente, G_i° die freie Standardenthalpie der i -ten Komponente und W_{Gi} der sogenannte Margules-Parameter, läßt sich die freie Enthalpie der realen Mischung mit Hilfe der folgenden Beziehungen berechnen:

$$G^{\text{mech}} = x_1 G_1^{\circ} + x_2 G_2^{\circ} \quad (2)$$

$$G^{\text{id}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3)$$

$$G^{\text{ex}} = x_1 x_2 (W_{G1} x_2 + W_{G2} x_1) . \quad (4)$$

Der Verlauf der G^{real} -Kurve wird nur durch die Anteile G^{id} und G^{ex} bestimmt, da G^{mech} keinen Einfluß auf die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen und damit auf die Lage der Mischungslücke besitzt. Es gilt:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{real}} &= G^{\text{real}} - G^{\text{mech}} = \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^{\text{ex}} \\ &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 (W_{G1} x_2 + W_{G2} x_1) . \end{aligned} \quad (5)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die Berechnung der Solvi aus experimentellen Daten. Dazu müssen zunächst die Margules-Parameter W_{Gi} und ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Dann muß der Verlauf

von $\Delta G^{\text{real}}(T)$ berechnet werden, um schließlich über die Doppeltangente an die ΔG^{real} -Kurve die koexistierenden Zusammensetzungen zu finden (Abb. 5).

Von A. KAIPING (1986) wurde ein Rechenprogramm geschrieben, das die Margules-Parameter nach THOMPSON (1967) und THOMPSON & WALDBAUM (1969) berechnet und für die Bestimmung des Solvus selbst einen Hinweis von PREDEL (1982) umsetzt. Ein weiteres Programm wurde von KIMBERLEY (1980) vorgestellt, das vor allem die Temperaturabhängigkeit der Margules-Parameter besser modelliert als die bisherige Praxis, die einen linearen Verlauf mit der Temperatur annimmt.

Temperaturabhängigkeit der Margules-Parameter

Die Margules-Parameter lassen sich für jede Temperatur aus den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen berechnen. Es gelten die Beziehungen (THOMPSON, 1967):

$$\begin{aligned} RT \ln(1-x_{k1}) + x_{k1}^2 W_{G1} + 2(1-x_{k1})x_{k1}^2 (W_{G2}-W_{G1}) \\ = RT \ln(1-x_{k2}) + x_{k2}^2 W_{G1} + 2(1-x_{k2})x_{k2}^2 (W_{G2}-W_{G1}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} RT \ln x_{k1} + (1-x_{k1})^2 W_{G2} + 2x_{k1}(1-x_{k1})^2 (W_{G1}-W_{G2}) \\ = RT \ln x_{k2} + (1-x_{k2})^2 W_{G2} + 2x_{k2}(1-x_{k2})^2 (W_{G1}-W_{G2}) . \end{aligned} \quad (7)$$

Dies sind zwei lineare Gleichungen mit zwei Unbekannten (W_{G1} und W_{G2}). THOMPSON (1967) und THOMPSON & WALDBAUM (1969) geben Lösungen für W_{G1} und W_{G2} .

Da die Margules-Parameter die Bedeutung einer molaren freien Exzeßenthalpie haben, läßt sich schreiben:

$$W_{Gi} = W_{Hi} - T \cdot W_{Si} , \quad (8)$$

so daß man aus einem linearen Plot der berechneten W_{Gi} gegen die Temperatur die partiellen molaren Exzeßenthalpien und -entropien erhalten kann, wenn man annimmt, daß diese temperaturunabhängig sind. Es zeigt sich jedoch, daß diese Annahme zu Werten von W_{Gi} führt, die bei der Berechnung des Solvus kritische Temperaturen ergeben, die oft erheblich niedriger sind, als mit den experimentellen Daten verträglich ist (THOMPSON & WALDBAUM, 1969 und KIMBERLEY, 1980). Aus diesem Grund hat KIMBERLEY (1980) vorgeschlagen, die Werte von W_{Gi} durch eine Hyperbeltangens-Kurve anzunähern (Abb. 8):

$$W_{Gi} = a_3 + a_1 \tanh(a_2(T - a_4)) . \quad (9)$$

Diese Funktion liefert meist eine bessere Anpassung der Margules-Parameter als der lineare Fit.

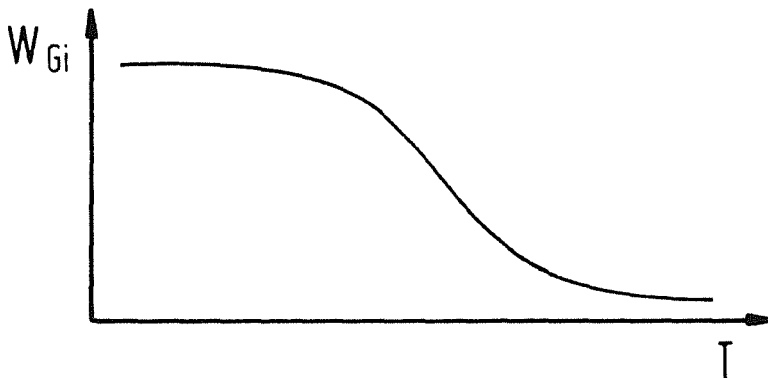


Abb. 8 Schematische Darstellung der hyperbolischen Temperaturabhängigkeit der Margules-Parameter (siehe Text).

Da die aus der hyperbolischen Temperaturabhängigkeit berechneten Margules-Parameter zu hohen und tiefen Temperaturen hin konstant werden (Abb. 8), liegt der Vertrauensbereich des berechneten Solvus jedoch nur innerhalb des experimentellen Temperaturbereiches. Liegen die vorhandenen experimentellen Temperaturen sämtlich weit unterhalb der kritischen Temperatur, ist der aus der linearen Temperaturabhängigkeit berechnete kritische Punkt zuverlässiger als der bei Annahme hyperbolischer Temperaturabhängigkeit erhaltene Wert.

Berechnung der Zusammensetzungen koexistierender Phasen nach PREDEL (1982)

Die Punkte der koexistierenden Zusammensetzungen x_{K1} und x_{K2} liegen auf einer gemeinsamen Tangente an die ΔG^{real} -Kurve (Abb. 9a).

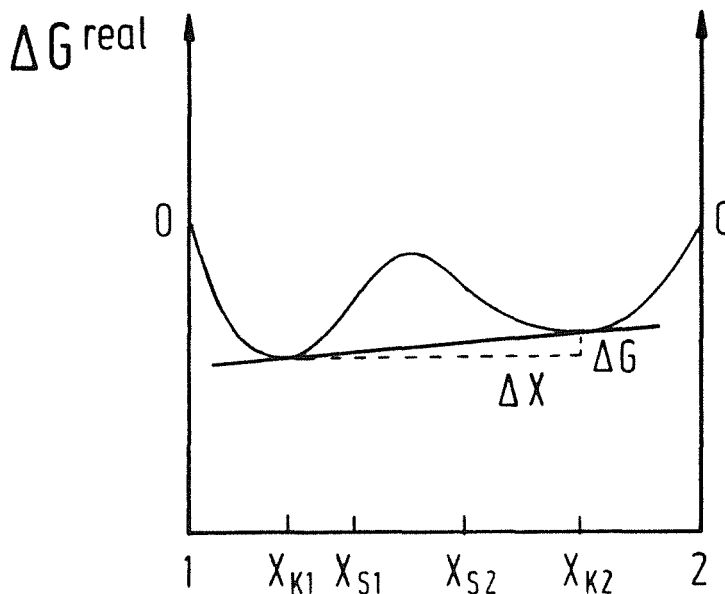


Abb. 9a Schematische Darstellung eines ΔG^{real} - x -Diagrammes
 x_{K1} und x_{K2} : Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen der Mischungslücke
 x_{S1} und x_{S2} : Wendepunkte der G -Kurve = Grenzzusammensetzungen für mögliche spinodale Entmischungen.

Für diese Tangente gilt:

$$\left. \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \right|_{x_{k1}} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \right|_{x_{k2}} \quad (10)$$

Ebenso kann die Steigung der Tangente in der Zwei-Punkte-Form für eine Gerade formuliert werden:

$$\frac{\Delta G^{\text{real}}(x_{k2}) - \Delta G^{\text{real}}(x_{k1})}{x_{k2} - x_{k1}} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \right|_{x_{k1}} \quad (11)$$

Die linke Seite von Gleichung (11) läßt sich auch schreiben als Quotient von Integralen:

$$\frac{\int_{x_{k1}}^{x_{k2}} \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} dx}{\int_{x_{k1}}^{x_{k2}} dx} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \right|_{x_{k1}} \quad (12)$$

Damit läßt sich Gleichung (11) umformen:

$$\int_{x_{k1}}^{x_{k2}} \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} dx = \left. \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \right|_{x_{k1}} \cdot \int_{x_{k1}}^{x_{k2}} dx \quad (13)$$

Dies ist eine einfache Beziehung zur Bestimmung der Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen:

$$\int_{x_{k1}}^{x_{k2}} \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} dx - \frac{\partial \Delta G^{\text{real}}}{\partial x_2} \Big|_{x_{k1}} \cdot \int_{x_{k1}}^{x_{k2}} dx = 0 \quad (14)$$

Die anschauliche Bedeutung von Gleichung (13) zeigt Abb. 9b: Die Flächen ober- und unterhalb der Verbindungslinie $x_{k1} - x_{k2}$ sind gleich groß.

Programmtechnisch wird so vorgegangen, daß die Verbindungslinie $x_{k1} - x_{k2}$ - beginnend mit versuchsweisen Startwerten - so lange parallel zu sich selbst verschoben wird, bis Gleichung (14) erfüllt ist.

Bestimmung der spinodalen Zusammensetzungen

Die Punkte der spinodalen Zusammensetzungen (x_{S1} und x_{S2}) liegen auf den Wendepunkten der ΔG^{real} -Kurve (Abb. 9a). Da Wendepunkte in der zweiten Ableitung zu Nullstellen werden (Abb. 9c), ist die Bedingung für die spinodalen Zusammensetzungen einfach zu formulieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G^{\text{real}}}{\partial (x_2)^2} \Big|_{x_{S1}} &= RT \left(\frac{1}{x_{S1}} + \frac{1}{(1-x_{S1})} \right) \\ &+ W_{G1}(2-6x_{S1}) + W_{G2}(6x_{S1}-4) = 0 \end{aligned} \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G^{\text{real}}}{\partial (x_2)^2} \Big|_{x_{S2}} &= RT \left(\frac{1}{x_{S2}} + \frac{1}{(1-x_{S2})} \right) \\ &+ W_{G1}(2-6x_{S2}) + W_{G2}(6x_{S2}-4) = 0 \end{aligned} \quad (15b)$$

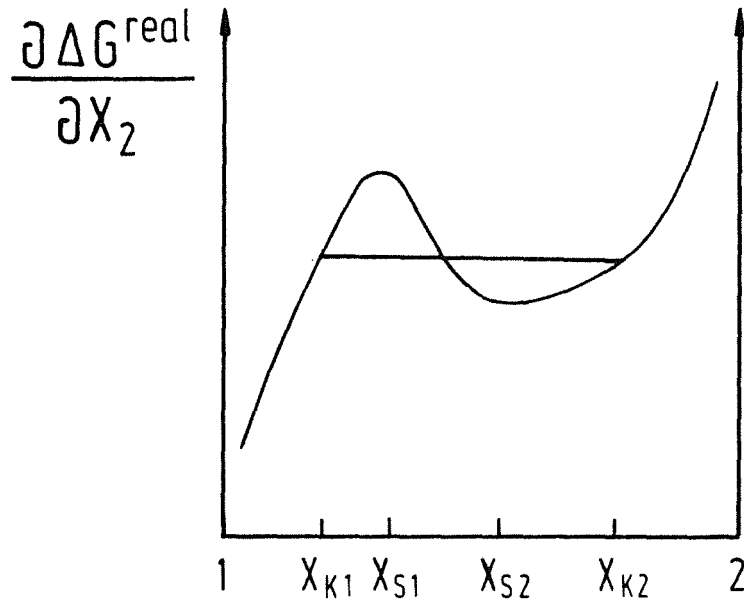


Abb. 9b Schematische Darstellung der ersten Ableitung von G^{real} nach x_2 . Die Flächen oberhalb und unterhalb der Verbindungslinie $x_{K1}-x_{K2}$ sind gleich groß (siehe Text).

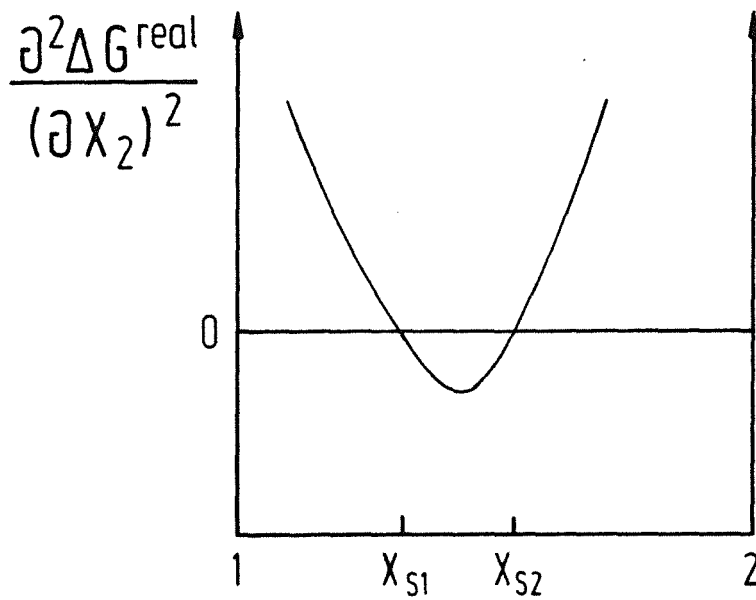


Abb. 9c Schematische Darstellung der zweiten Ableitung von G^{real} nach x_2 . Diese Funktion hat an den spinodalen Zusammensetzungen x_{S1} und x_{S2} je eine Nullstelle.

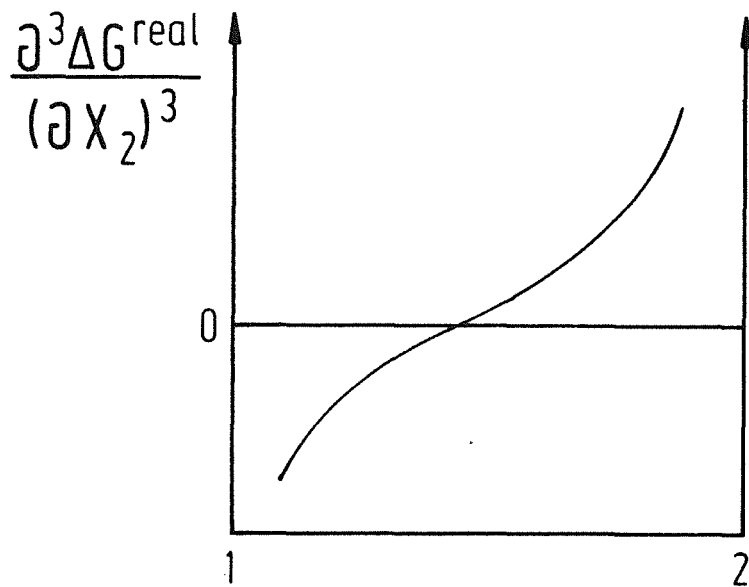


Abb. 9d Schematische Darstellung der dritten Ableitung von G^{real} nach x_2 . Die Nullstelle liegt am Minimum der zweiten Ableitung.

Bestimmung des kritischen Punktes der Mischungslücke

Am kritischen Punkt der Mischungslücke fallen sowohl beide Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen als auch beide spinodalen Zusammensetzungen aufeinander. Dies bedeutet, daß die Nullstellen der zweiten Ableitung von ΔG^{real} nach x_2 mit dem Minimum der zweiten Ableitung zusammenfallen (Abb. 9c und Abb. 9d). Damit läßt sich die Bedingung für den kritischen Punkt formulieren zu:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta G^{\text{real}}}{\partial (x_2)^2} \right|_{x_{\text{crit}}} = RT \left(\frac{1}{x_{\text{crit}}} + \frac{1}{(1-x_{\text{crit}})} \right) + W_{G_1}(6x_{\text{crit}}-4) + W_{G_2}(2-6x_{\text{crit}}) \quad (16a)$$

$$\frac{\partial^3 \Delta G^{\text{real}}}{\partial (x_2)^3} = RT \left(\frac{1}{(1-x_{\text{crit}})^2} - \frac{1}{(x_{\text{crit}})^2} \right) + 6(W_{G_2}-W_{G_1}) = 0 \quad (16b)$$

Da die Margules-Parameter temperaturabhängig sind, kann aus Gleichung (16b) die kritische Zusammensetzung nicht unmittelbar erhalten werden. Man geht iterativ so vor, daß die Differenz $x_{S2} - x_{S1}$, die aus den Gleichungen (15) resultiert, durch schrittweise Änderung von T - und damit W_G - bis unter eine vorgewählte Grenze gedrückt wird.

Bestimmung der Margules-Parameter aus den spinodalen Zusammensetzungen

In manchen Fällen ist nur die Spinode durch Entmischungsexperimente festzulegen. Um dann ebenfalls die Mischungslücke berechnen zu können, werden die Gleichungen (15a) und (15b) nach den Margules-Parametern W_{G1} und W_{G2} aufgelöst:

$$W_{G1} = - \frac{RT \left(\frac{1}{1-x_{S1}} + \frac{1}{x_{S1}} \right) + W_{G2} (6x_{S1}-4)}{2-6x_{S1}} \quad (17a)$$

$$W_{G2} = \frac{RT \left[\left(\frac{1}{2-6x_{S1}} \left(\frac{1}{1-x_{S1}} + \frac{1}{x_{S1}} \right) \right) (2-6x_{S2}) - \left(\frac{1}{1-x_{S2}} + \frac{1}{x_{S2}} \right) \right]}{(6x_{S2}-4) - \left(\frac{6x_{S1}-4}{2-6x_{S1}} \right) (2-6x_{S2})} \quad (17b)$$

Ein Programm, das den beschriebenen Formalismus verwendet, wurde von A. KAIPING (1986) in TURBO-PASCAL 3.0 für einen IBM-kompatiblen Personal Computer unter dem Betriebssystem MS-DOS 3.0 geschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Margules-Parameter wird linear und hyperbolisch (KIMBERLEY, 1980) angenommen. Der Solvus wird für beide Abhängigkeiten berechnet.

C EXPERIMENTE IM SYSTEM (Na,K)[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈]

I. UNTERSUCHUNGEN AN HOMOGENEN MISCHKRISTALLEN

1. Präparation der Proben

Zur Herstellung der Proben wurden folgende Ausgangssubstanzen verwendet:

Na ₂ CO ₃	wasserfrei	suprapur	(Fa. Merck)
K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O		pro analysi	(Fa. Merck)
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O		pro analysi	(Fa. Merck)
GeO ₂	(99.999%)	elektronisch rein	(Fa. Preussag)
Quarz	feinkörnig	pro analysi	(Fa. Merck)
	(gewaschen und geglüht)		

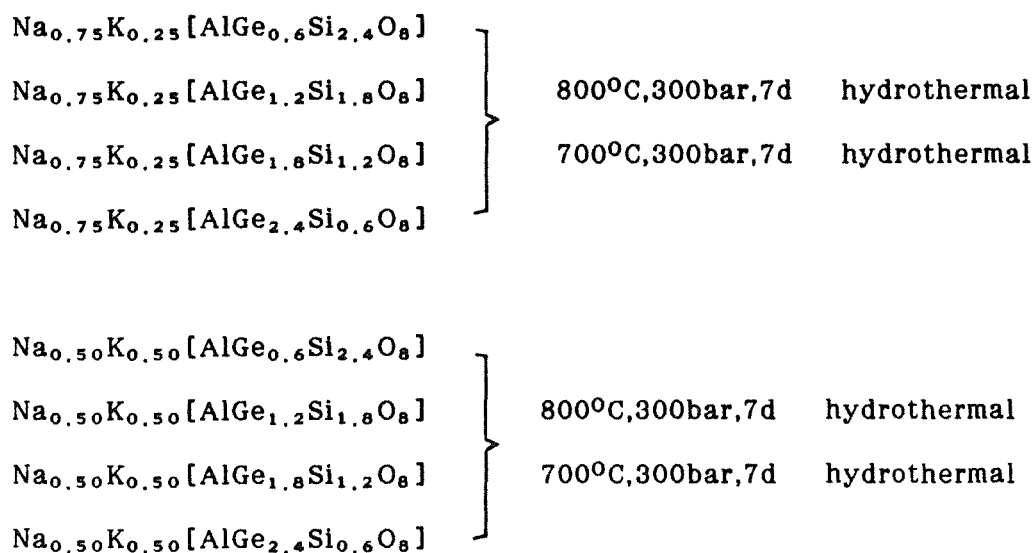
Entsprechend den vorgegebenen stöchiometrischen Zusammensetzungen im System Na_{1-x}K_x[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈] (mit x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, ... 1,0) wurden die Ausgangssubstanzen auf 0.1mg genau eingewogen, fein gemörsert und über dem Bunsenbrenner im unabgedeckten Platintiegel vorsichtig erhitzt, um die Karbonate, Oxalate und Nitrate zu zersetzen. Nach einer Überprüfung des Gewichts wurden die Proben bei 1200°C ca. 15 Minuten im Ofen erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Es folgte eine gravimetrische Kontrolle, um mögliche Verdampfungsverluste des GeO₂ oder der Alkalien festzustellen. Eine Überprüfung anhand von Streupräparaten unter dem Polarisationsmikroskop zeigte, daß keine homogenen Gläser entstanden waren. In allen Proben waren noch Reste von Quarz enthalten. Um eine vollständige Homogeni-

sierung der Gläser zu erreichen, wurden die wiederum fein gemörsterten Proben in Platin-Rhodium-Rohr eingeschweißt und bei 1400°C, 15 min. bzw. 1450°C, 3h aufgeschmolzen. Gravimetrische Kontrollen vor und nach dem Versuch gaben die Sicherheit, daß die Rohre wirklich dicht waren.

Zur Herstellung homogener Mischkristalle sowie der reinen Endglieder wurden Bruchstücke der Gläser im abgedeckten Platin-Tiegel bei 920°C ±10°C bis zu 41 Tagen trocken kristallisiert und dann in Wasser abgeschreckt.

Für alle im folgenden beschriebenen Experimente wurde diese Reihe von Mischkristallen verwendet.

Gleichzeitige Kristallisation und Entmischung bei Temperung der Gläser unterhalb des inkohärenten bzw. kohärenten Solvus erwies sich in den erprobten Temperzeiten als nicht möglich. Es entstanden in jedem Fall homogene Mischkristalle der entsprechenden vorgegebenen Zusammensetzungen. Beispiele dafür sind:



$\text{Na}_{0,70}\text{K}_{0,30}[\text{AlGe}_2\text{SiO}_8]$	{	850°C, 7d	trocken
		850°C, 5bar, 5d	nach BARTH (1934)
		800°C, 300bar, 65h	hydrothermal

2. Berechnung der Gitterparameter

Alle Proben der homogenen Mischkristalle wurden zur Bestimmung der genauen Gitterparameter nach der Methode von Guinier-Jagodzinski mit monochromatisierter $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda=1.5405981\text{\AA}$) geröntgt. Die Interferenzlinien wurden unter einem Binokular mit einem Glasmaßstab mit $1\mu\text{m}$ -Einteilung der Firma Heidenhaim abgelesen. Die Linienlage wird mit einer Lichtmarke elektronisch abgetastet und in einen PC-Rechner übertragen. Der Meßfehler ist $< 0.01\text{mm}$.

Zur "Dehnungs-/Schrumpfungskorrektur" der Röntgenfilme wurde jeweils Silizium (NBS, $a_0 = 5.43054\text{\AA}$ bei 25°C) als innerer Standard verwendet. Nach vollständiger Eingabe aller Linienlagen in den PC-Rechner erfolgt direkt die Filmkorrektur mit dem Rechenprogramm JAGOKOR (KROLL, 1968; übersetzt in BASIC: W. STROB, 1983), wahlweise mittels Polygonzug und/oder Ausgleichsgerade durch die Si-Stützstellen. Anschließend wurden die korrigierten Linienlagen mit Hilfe der für angenäherte Gitterkonstanten berechneten Linienlagen (Programm PUDI; BIEDL, 1967) indiziert und die Gitterkonstanten mit dem Programm LCC (BURNHAM, 1963) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die berechneten Gitterkonstanten der Mischkristallphasen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Gitterkonstanten im System der Alkalifeldspäte (Na,K)[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈] (Synthese bei 920°C).

K-Gehalt [Atom%]	\underline{a} [Å]	\underline{b} [Å]	\underline{c} [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
0	8.343(1)	13.170(1)	7.272(1)	94.31(1)	116.29(1)	90.62(1)	713.4(2)
10	8.387(1)	13.203(1)	7.289(1)	94.02(1)	116.25(1)	90.61(1)	721.3(3)
20	8.423(1)	13.235(1)	7.303(1)	93.80(1)	116.24(1)	90.66(1)	727.9(3)
25	8.440(1)	13.251(1)	7.313(1)	93.83(1)	116.19(1)	90.71(1)	731.4(3)
30	8.484(1)	13.272(1)	7.317(1)	93.01(1)	116.22(1)	90.43(1)	737.6(2)
35	8.494(2)	13.281(1)	7.323(1)	92.88(1)	116.18(1)	90.44(1)	740.0(3)
40	8.507(1)	13.291(1)	7.326(1)	92.61(1)	116.51(1)	90.48(1)	742.4(2)
50	8.572(1)	13.353(1)	7.349(1)	91.72(1)	116.07(1)	90.34(1)	755.0(3)
60	8.633(3)	13.379(3)	7.355(2)	90	115.87(2)	90	764.4(5)
70	8.672(3)	13.388(2)	7.364(2)	90	115.95(1)	90	768.7(4)
80	8.723(1)	13.397(1)	7.368(1)	90	115.94(1)	90	774.4(2)
90	8.734(1)	13.414(1)	7.378(1)	90	115.99(1)	90	777.0(2)
100	8.773(1)	13.422(1)	7.380(1)	90	116.07(1)	90	780.6(1)

3. Erstellung eines Eichdiagramms

Zur Bestimmung der Zusammensetzungen der Entmischungsprodukte wurde aus den berechneten 2θ -Werten der $(\bar{2}01)$ -Beugungslinien ein Eichdiagramm erstellt (Abb. 10). Die Lage der $(\bar{2}01)$ -Linie wurde gewählt, weil sie sehr empfindlich auf eine Änderung des K-Gehaltes reagiert.

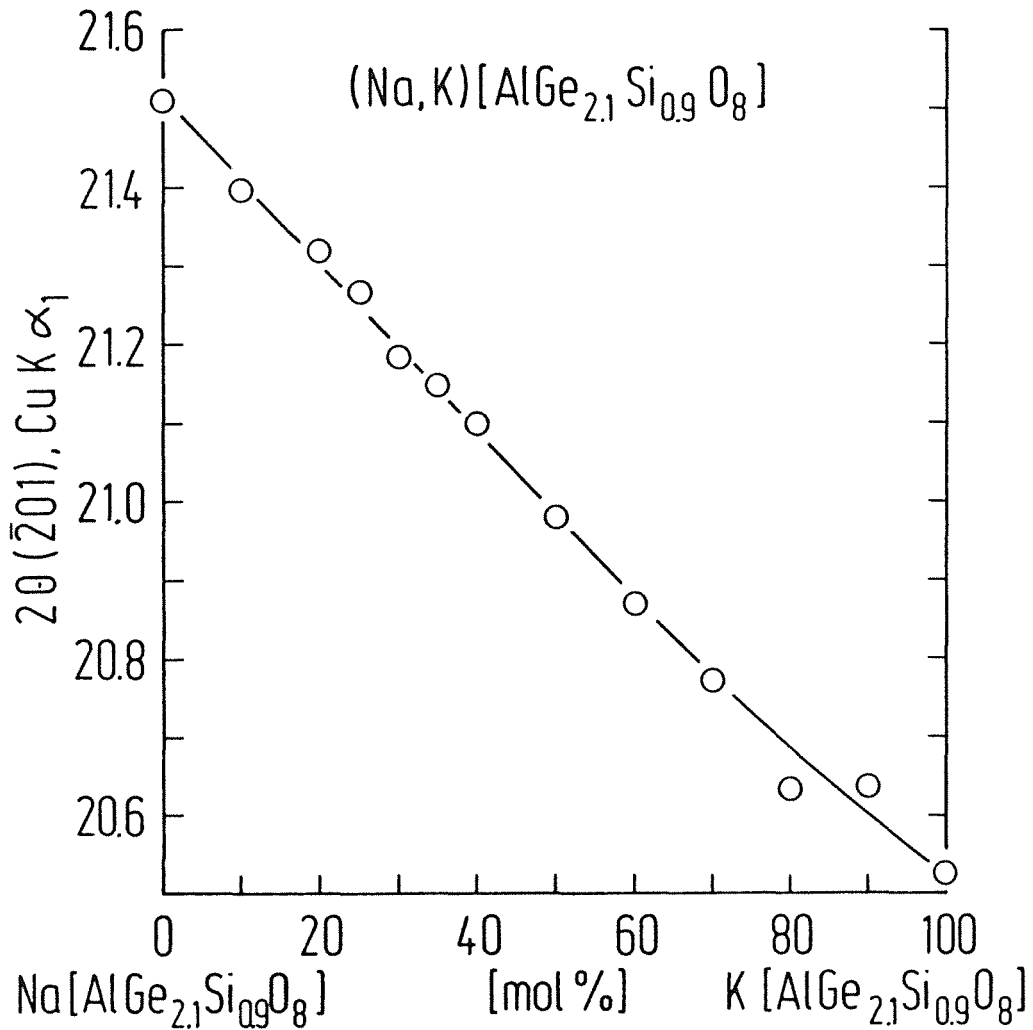


Abb. 10 Verlauf der Lage des $(\bar{2}01)$ -Reflexes in den homogenen Mischkristallen in Funktion des K-Gehaltes (Ausmessung aus Röntgenpulveraufnahmen).

II. Bestimmung der Kurve der displaziven Transformation

Die Kurve der displaziven Umwandlung teilt das Phasendiagramm für die ungeordneten Glieder in einen K-reichen monoklinen und einen Na-reichen triklinen Bereich. Die Kenntnis ihrer Lage ist nützlich, um die Symmetrie einer innerhalb des Solvus liegenden homogenen Phase und ihrer Entmischungsprodukte zu beurteilen. Die Temperatur der displaziven Transformation kann aufgrund der schnellen Umwandlungskinetik bestimmt werden.

Aus der graphischen Darstellung der Gitterkonstanten, speziell der Winkel α und γ (Abb. 11), geht hervor, daß bei Raumtemperatur der Symmetriewechsel in der Mischkristallreihe $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei ca. 60 Atom% K erfolgt.

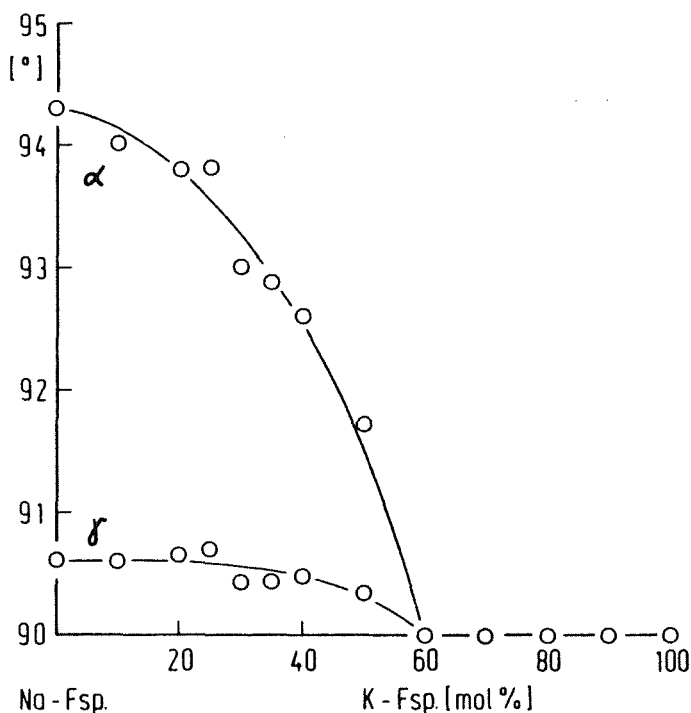


Abb. 11 Verlauf der Winkel α und γ mit zunehmendem K-Gehalt (Auswertung aus Röntgen-Pulveraufnahmen).

Um einen linearen Verlauf der Änderung des Winkels α mit der Temperatur und der Zusammensetzung zu erhalten, wird nicht α selbst, sondern $\cos^2\alpha$ aufgetragen; $\cos^2\alpha$ repräsentiert den Ordnungsparameter der displaziven Transformation (KROLL, 1984 und SALJE & KUSCHOLKE, 1984).

Abb. 12 zeigt den Verlauf von $\cos^2\alpha$, aufgetragen gegen die K-Gehalte der Na,K-Mischreihen im reinen Si-Randsystem (KROLL et al., 1986), im Ge-Randsystem und im untersuchten $\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ -System. Mit zunehmendem Ge-Gehalt verschiebt sich die Zusammensetzung, bei der der Symmetriewechsel erfolgt, zu höheren K-Gehalten. Die Verschiebung der kritischen Zusammensetzung für den Symmetriewechsel hat folgende Ursache: Die Substitution von Si durch Ge in einem triklinen (topochemisch monoklinen) Alkalifeldspat, z.B. $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, verursacht eine verstärkte Abweichung von monokliner Metrik. Um diesen Effekt zu kompensieren, muß in einem Ge-substituierten Na,K-Feldspat entsprechend mehr Kalium eingebaut werden als in einem AlSi_3 -Feldspat. Daher verschiebt sich die Zusammensetzung, bei der der Symmetriewechsel erfolgt, zu höheren K-Gehalten. Die Variation ist beträchtlich, so daß über das eingestellte Ge:Si-Verhältnis die Lage der Kurve der displaziven Umwandlung innerhalb des Solvus nach Bedarf verschoben werden kann.

Um den Verlauf der Kurve der displaziven Umwandlung in Funktion der Temperatur zu erhalten, wurden von homogenen Mischkristallen mit 0, 10, und 30 Atom% K-Feldspat bei 500°C und 900°C Pulverheizaufnahmen mit der Guinier-Simon-Kamera gemacht. Dabei befindet sich die Probensubstanz in einer Kieselglaskapillare (Durchmesser 0.2mm) senkrecht zum Primärstrahl und wird in einem aufgeheizten Luftstrom gedreht. Die Temperaturkonstanz beträgt $\pm 15^\circ\text{C}$. Der Strahlengang der Guinier-Simon-

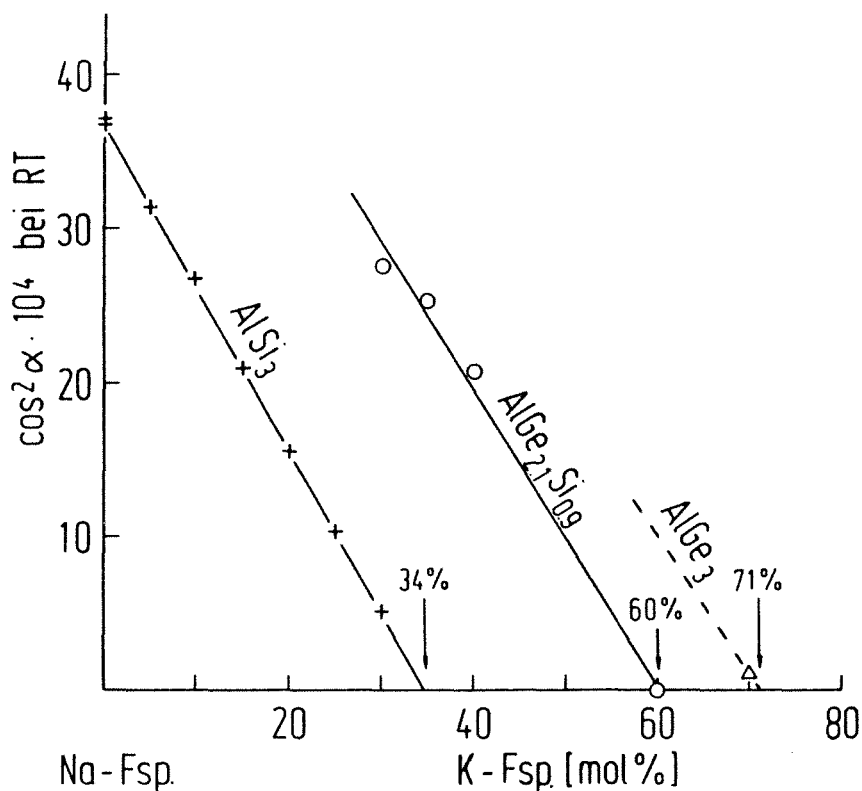


Abb. 12 Verlauf von $\cos^2 \alpha$ als Funktion des K-Gehaltes in verschiedenen Alkalifeldspat-Reihen.

Kamera entspricht dem der Guinier-Jagodzinski-Kamera. Über die Winkel-differenz Δ eines pseudosymmetrischen Reflexpaares, in diesem Fall $\Delta \bar{1}12 = 2\theta(\bar{1}12) - 2\theta(11\bar{2})$ läßt sich die Annäherung an monokline Metrik verfolgen. Trägt man $1 - \cos^2 \Delta$ gegen die Zusammensetzung auf, so erhält man für die gegebenen Temperaturen die Zusammensetzungen der displazi-ven Umwandlung (Abb. 13). Die Raumtemperatur-Werte wurden Guinier-Jagodzinski-Aufnahmen entnommen (Abb. 12). Berechnet man eine Aus-gleichsgerade durch die drei Datenpunkte der Umwandlung bei 25, 500 und 900°C, bestätigt sich der Wert für die Umwandlung bei Raumtemperatur (61mol% K-Feldspat), der aus Abb. 12 näherungsweise erhalten wurde.

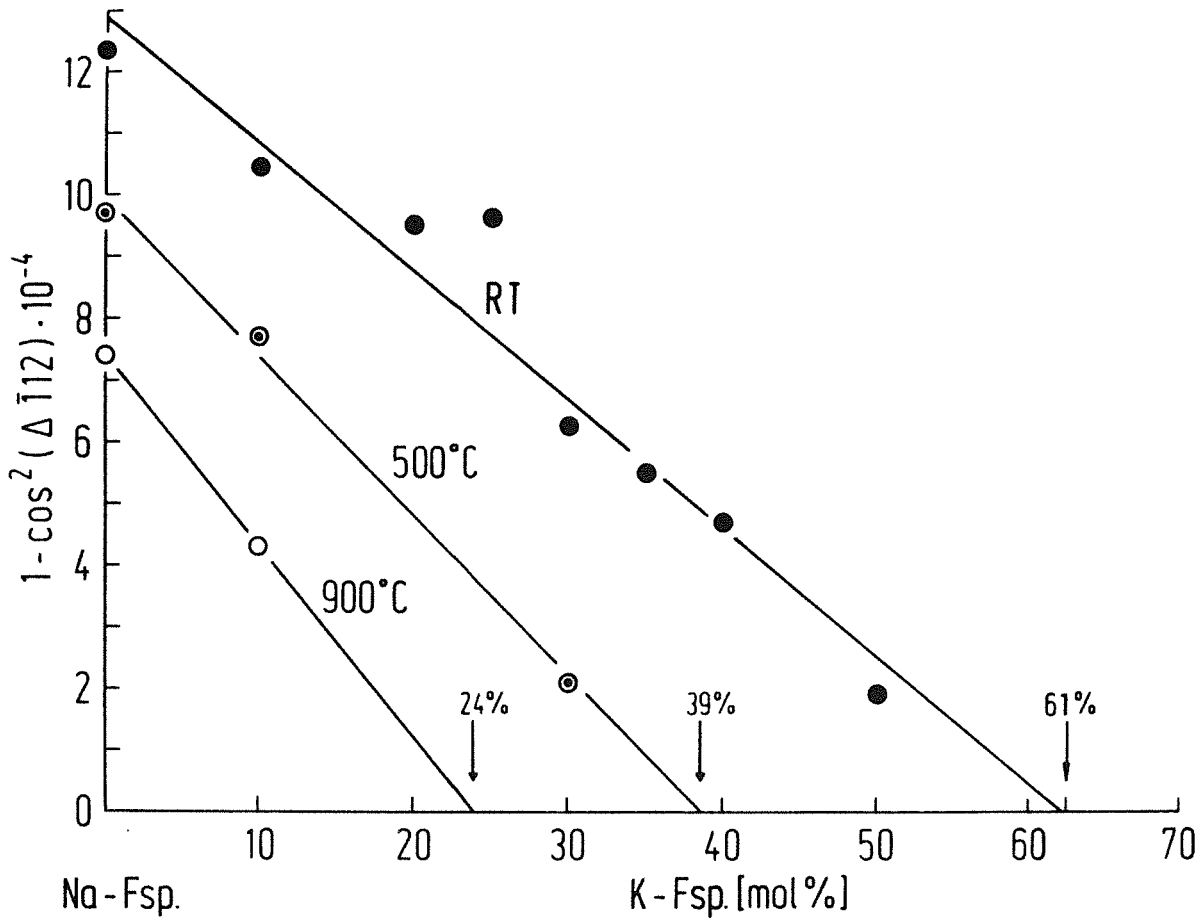


Abb. 13 $\Delta\bar{1}12$ -Diagramm zur Bestimmung der Zusammensetzung, bei der bei 25°C, 500°C und 900°C die displazive Umwandlung im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ eintritt.
 $\Delta\bar{1}12 = 2\theta(112) - 2\theta(11\bar{2})$, $\text{CuK}\alpha_1$

Bei der Berechnung der Gitterkonstanten wurde die Probe mit 60mol% K-Feldspat schon als monoklin angesehen. Sie liegt so dicht am Umwandlungspunkt, daß infolge der äußerst geringen triklinen Aufspaltung jeweils nur eine breite, diffuse Linie sichtbar ist.

Abbildung 14 (Kap. III) zeigt die Lage der Kurve der displaziven Transformation im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$. Im Vergleich dazu ist in Abb. 2

(Kap. A) die entsprechende Kurve für das AlSi_3 -System für eine Al,Si-Gleichgewichtsverteilung bei 800°C eingezeichnet. Sie schneidet den kohärenten Solvus (SIPLING & YUND, 1976) bei ca. 460°C . Unterhalb dieser Temperatur sind Entmischungsexperimente aufgrund der langsamen Kinetik zu zeitaufwendig, oberhalb sind beide Entmischungsprodukte, die K- und die Na-reichen Lamellen monoklin. In Ge-substituierten Systemen dagegen ist es aufgrund der Kurvenverschiebung der displaziven Transformation in Richtung K-reicher Endglieder möglich, verschiedene Symmetriekombinationen von Matrix und Entmischungsprodukten unter entmischungskinetisch günstigen Temperaturen zu untersuchen.

III. HOMOGENISIERUNG MECHANISCHER GEMENGE ZUR BESTIMMUNG DES *STRAIN*-FREIEN SOLVUS

Um einen Bezugsrahmen für alle folgenden Entmischungsexperimente zu bekommen, wurde zunächst die Lage des *strain*-freien inkohärenten Solvus durch die Homogenisierung mechanischer Gemenge bestimmt. Die Festlegung des Solvus durch Entmischungsversuche erwies sich als zu unsicher, da die Entmischung dicht unter dem Solvus erst nach sehr langen Temperzeiten einsetzt. Die Homogenisierung bereits entmischter Proben durch Aufheizen auf der Guinier-Simon-Heizkamera führte ebenfalls nicht zum Erfolg, da man bei höheren Temperaturen aufgrund des geringen Abstandes zwischen den beiden ($\bar{2}01$)-Linien der entmischten Phasen und des hohen Filmuntergrundes nicht mehr sicher entscheiden konnte, ob bereits eine einzige ($\bar{2}01$)-Linie vorlag oder die Probe noch entmischt war.

Bei der Homogenisierung mechanischer Gemenge treten diese Probleme nicht auf. Man kann zudem sicher sein, daß wirklich inkohärente Phasen nebeneinander vorliegen. Deshalb wurden das Na- und das K-Endglied der Mischkristallreihe pulverisiert, im Verhältnis Na : K = 0.65 : 0.35 gemischt, bei 2kbar zu einer Tablette gepreßt und trocken zwischen 400°C und 900°C in 50°C-Schritten bis zu 35 Tagen getempert.

Man muß bei diesen Versuchen beachten, daß man Ordnungszustände erreicht, die nach Möglichkeit den stabilen Ordnungszuständen nahe kommen. Stabil sind auf der Na-Seite der topochemisch triklone und auf der K-Seite der topochemisch monokline Zustand, die bei der Synthese der Na,K-Endglieder bei 920°C eingestellt wurden. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, nimmt mit sinkender Temperatur der Ordnungsgrad nur

unwesentlich zu (FLÖGEL, 1986). Deshalb kann man davon ausgehen, daß die auf dem inkohärenten Solvus liegenden Mischglieder nahezu stabile strukturelle Zustände besitzen.

Mit Hilfe des Eichdiagramms (Abb. 10) wurden aus den 2θ -Werten der ausgemessenen (201)-Linien die Zusammensetzungen der Na- und K-reichen Phasen bestimmt (Tab. 2). Sie sind als nach innen weisende Pfeile in Abb. 14 eingezeichnet. Bei 900°C wurde eine einzige homogene Phase erhalten. Bei dieser Temperatur ist der Solvus also bereits geschlossen. Bei Temperaturen unterhalb 700°C , bei denen man nicht ohne weiteres davon ausgehen konnte, daß die Versuchszeiten ausgereicht hatten, stabile Endzusammensetzungen zu erreichen, wurde der Solvus eingegabelt. Proben, die bei Temperaturen $>700^{\circ}\text{C}$ homogenisiert worden waren, wurden bei Temperaturen $<700^{\circ}\text{C}$ noch einmal eingesetzt, um den Solvus "von innen" zu erreichen, und zwar:

die 850°C -Probe bei 650°C , die 800°C -Probe bei 550°C und die 750°C -Probe bei 450°C (Abb. 14; nach außen zeigende Pfeile). Die erreichten Zusammensetzungen sind in Tab. 2 unten aufgeführt.

Durch die Datenpunkte wurde eine ausgleichende Solvuskurve gelegt. Die Berechnung dieser Kurve erfolgte mit Hilfe des Programmes KOEXIS (KAIPING, 1986). Diesem Programm zur Berechnung des Solvus einer binären Mischung liegen die in Kap. B. dargestellten theoretischen Überlegungen zur Bestimmung der Margules-Parameter zugrunde.

Die Margules-Parameter reagieren sehr empfindlich auf jede Änderung der Anzahl der Datenpunkte und der Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen. Deshalb wurden zur Solvusberechnung zunächst nur bei hohen

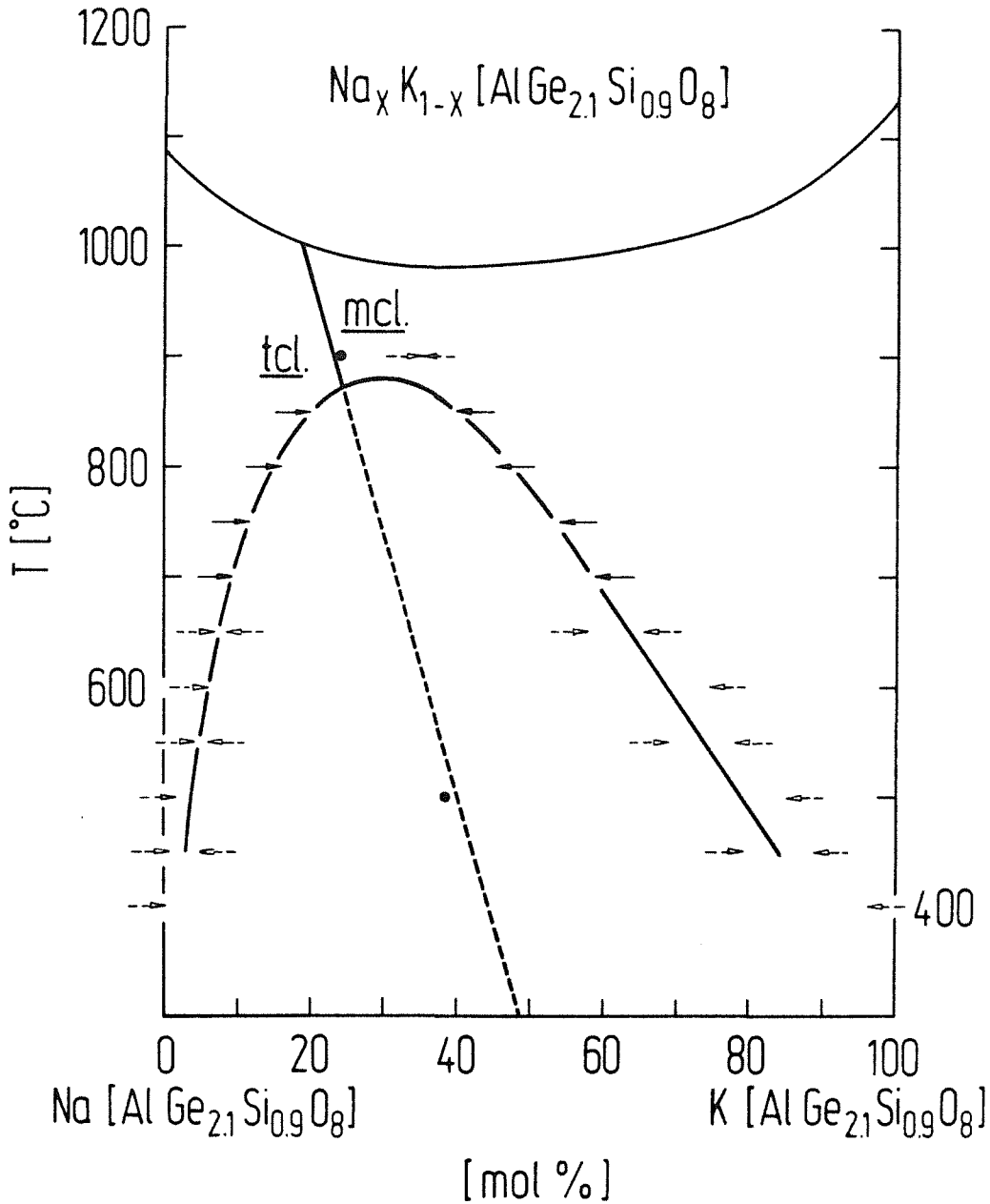


Abb. 14 Subsolidusbereich des Systems $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$:
Kurve der displaziven Transformation und inkohärenter Solvus.

Nach innen weisende Pfeile: Zusammensetzung der Phasen aus der Homogenisierung mechanischer Gemenge mit 35mol% K-Feldspat; nach außen weisende Pfeile: bei hohen Temperaturen homogenisierte und bei niedrigen Temperaturen neu ausgelagerte Proben; ausgemalte Pfeile: zur Berechnung des inkohärenten Solvus eingesetzte Zusammensetzungen. Die eingezeichnete Soliduskurve ist aus den beiden Randsystemen $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (YUND, 1975a) und $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$ (PENTINGHAUS, 1980) graphisch interpoliert.

Temperaturen homogenisierte Phasen berücksichtigt. 7 Tage und 14 Tage getemperte Proben unterschieden sich nur geringfügig in den Zusammensetzungen ihrer Phasen. Die endgültigen Zusammensetzungen waren erreicht (ausgefüllte Pfeile in Abb. 14). Bei Temperaturen unterhalb 700°C waren die Temperzeiten zu kurz, um die Endzusammensetzungen der Phasen auf dem inkohärenten Solvus zu erreichen. Dies wird aus dem Abstand der nach außen und innen weisenden Pfeile bei 650°C, 550°C und 450°C deutlich. Für die Solvusberechnung über den gesamten Temperaturbereich wurden die gemittelten Zusammensetzungen dieser Proben zusätzlich in das Programm eingegeben.

Der so berechnete Verlauf des *strain*-freien Solvus ist in Abb. 14 eingezeichnet. Die kritische Temperatur wurde mit 880°C bei einer kritischen Zusammensetzung von 29.4mol% K-Feldspat bestimmt.

Tabelle 2 Zusammensetzung der durch Homogenisierung mechanischer Gemenge entstandenen koexistierenden Phasen

Temperatur [°C]	Dauer [Tage]	Zusammensetzung	
		Phase 1 [mol%]K	Phase 2 [mol%]K
850	14	20.0	40.0
800	14	16.0	45.5
750	14	11.5	54.0
700	20	9.5	59.0
650	14	6.5	65.5
600	35	5.5	74.5
550	35	4.0	78.0
500	20	1.5	85.0
450	35	0.5	89.0
400	20	0.0	96.5

850 → <u>650</u>	21	8.5	57.5
800 → <u>550</u>	21	6.0	68.5
750 → <u>450</u>	21	5.0	79.0

IV. ENTMISCHUNGSEXPERIMENTE ZUR BESTIMMUNG DES KOHÄRENTEN SOLVUS

Um den gesamten Bereich unterhalb des *strain*-freien Solvus mit Proben abzudecken und zudem den Verlauf der Entmischung in zeitlicher Abhängigkeit beobachten zu können, wurden die in Tab. 3 (S. 47) aufgeführten Temperserien angesetzt.

1. Aussagen der Röntgen-Pulveraufnahmen

Routinemäßig wurden von allen Proben Röntgen-Pulveraufnahmen nach Guinier-Jagodzinski gemacht. Anhand der Anzahl der auftretenden $(\bar{2}01)$ -Linien lassen sich auf den ersten Blick, ohne vollständige Auswertung der Aufnahmen, zwei Arten der Entmischung unterscheiden.

In Abb. 15 sind für Fall (1) die Photometerkurven der $(\bar{2}01)$ -Reflexe der Temperserie $\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$, 600°C in Abhängigkeit von der Temperzeit aufgetragen. Die oberste Kurve entspricht dem homogenen Mischkristall; es ist nur ein scharfer $(\bar{2}01)$ -Reflex zu sehen. Mit einsetzender Entmischung entwickeln die getemperten Proben ein dreiphasiges Pulverdiagramm, bestehend aus Reflexen der Na- und K-reichen Entmischungsprodukte und der noch nicht entmischten Matrix. Letztere nimmt mit fortschreitender Entmischung immer mehr ab und verschwindet schließlich vollständig, in diesem Fall nach 16 Tagen, so daß ein zweiphasiges Pulverdiagramm das Endstadium der Entmischung darstellt.

In Fall (2) tritt nur eine zusätzliche $(\bar{2}01)$ -Linie auf, die je nach der Ausgangszusammensetzung bei höheren oder niedrigeren 2θ -Werten liegt.

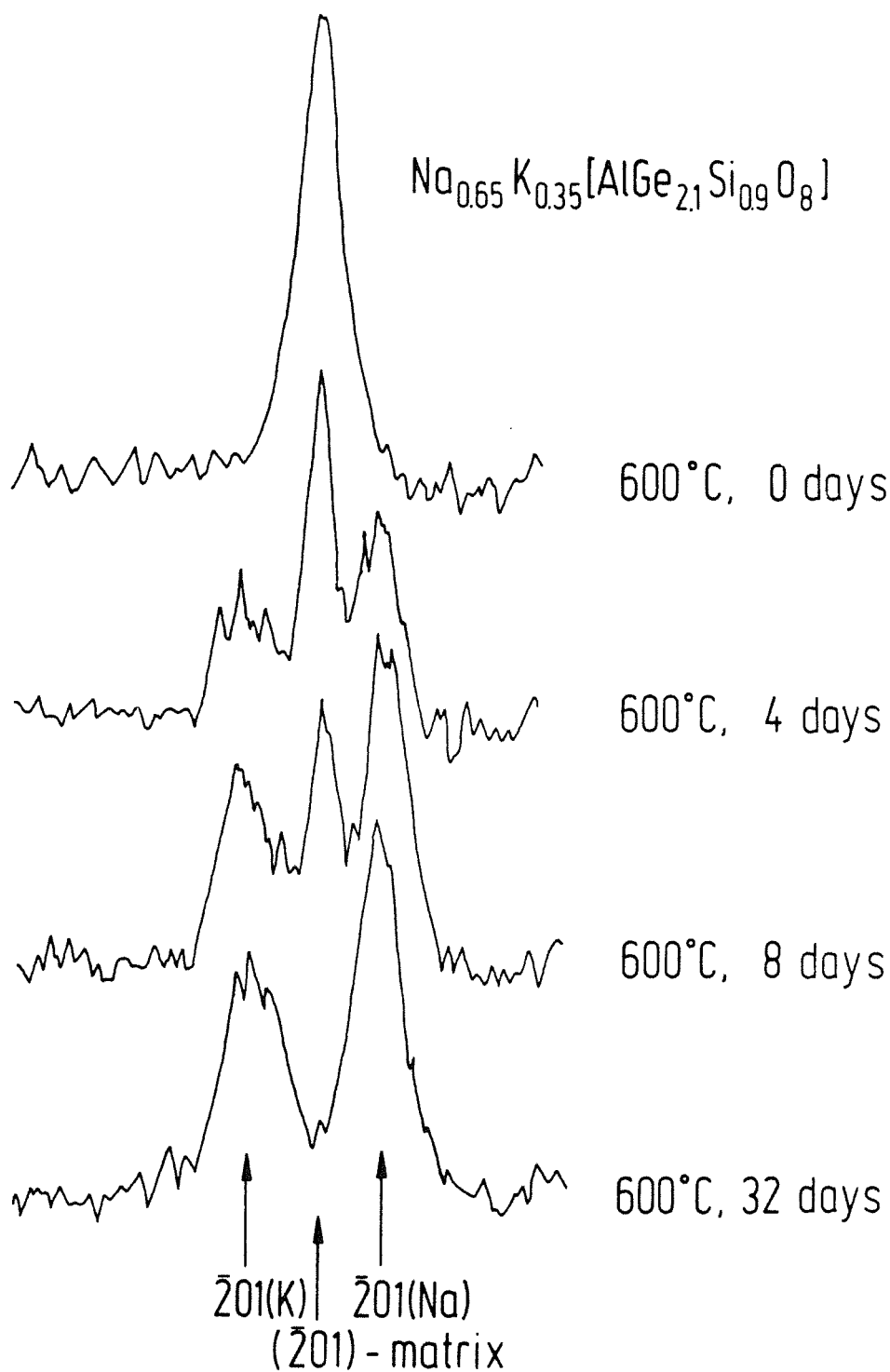


Abb. 15 Charakteristische Photometerkurven der ($\bar{2}01$)-Reflexe bei zwei-phasiger Entmischung in Abhängigkeit von der Temperzeit. Beispiel: $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$, 600°C, mit Na- und K-reichem Entmischungsprodukt.

Bei Ausgangszusammensetzungen mit einem K-Gehalt $>25\text{mol}\%$ ist das Entmischungsprodukt Na-reich, sonst K-reich. Abb. 16 zeigt die Photometermessungen für die häufiger auftretende Na-reiche Entmischung am Beispiel der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,60}\text{K}_{0,40}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$, 650°C . Über das Ende des Entmischungsvorganges geben die Röntgen-Pulveraufnahmen in diesem Fall keinen Aufschluß.

Im folgenden sollen nun, bezogen auf die Anzahl der neugebildeten Phasen, die Bezeichnungen zweiphasige Entmischung bzw. einphasige Entmischung verwendet werden.

In Abb. 17 sind sämtliche Zusammensetzungen und Temperaturen eingetragen, bei denen Entmischungsversuche gemacht wurden. Hier, wie für alle folgenden Diagramme, gelten die Bezeichnungen: halbvolle Kreise $\hat{=}$ zweiphasige Entmischung; halbvolle Quadrate $\hat{=}$ einphasige Entmischung.

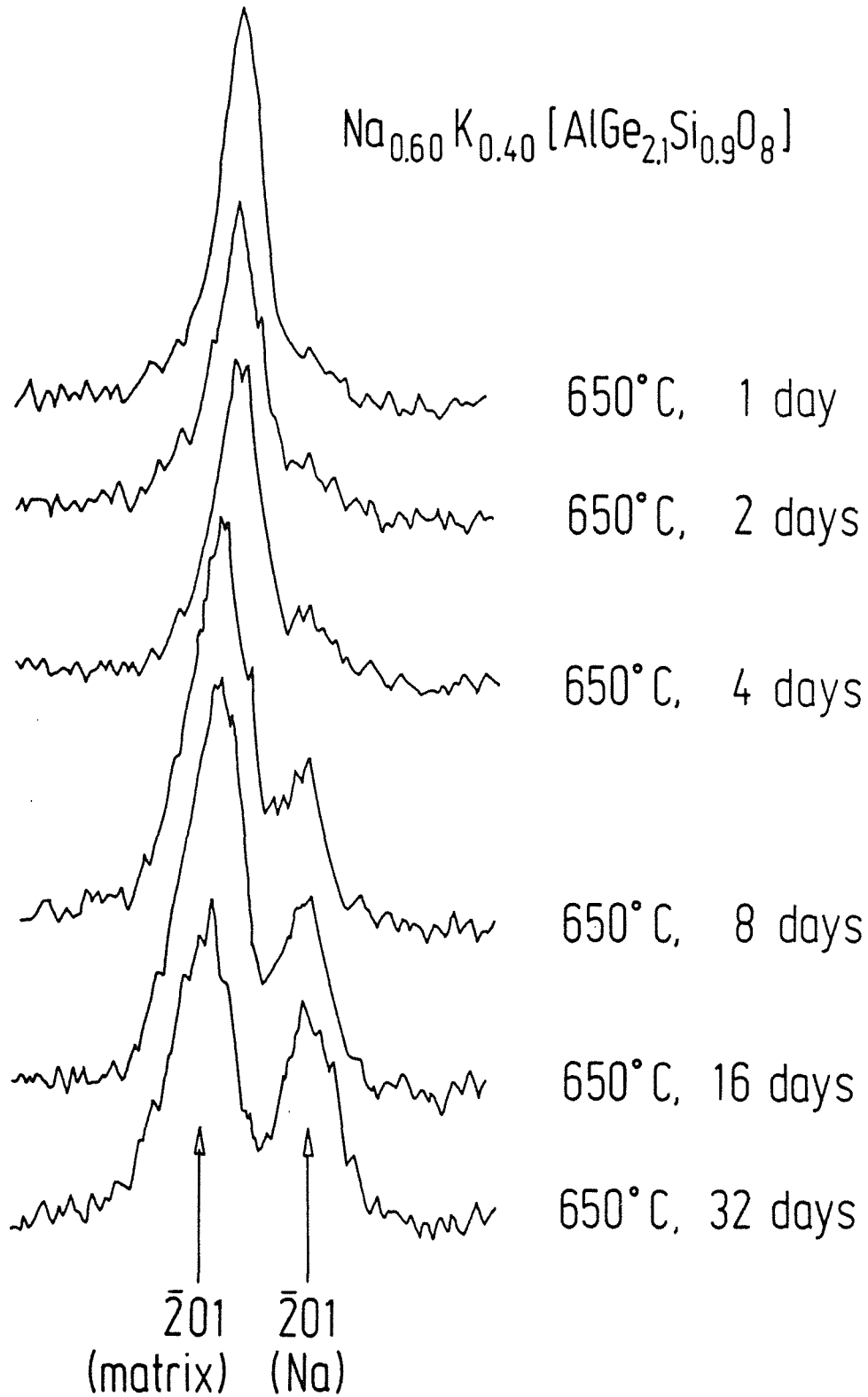


Abb. 16 Charakteristische Photometerkurven der $\bar{2}01$ -Reflexe bei einphasiger Entmischung in Abhängigkeit von der Temperaturzeit. Beispiel: $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$, 650°C, mit Na-reichem Entmischungsprodukt.

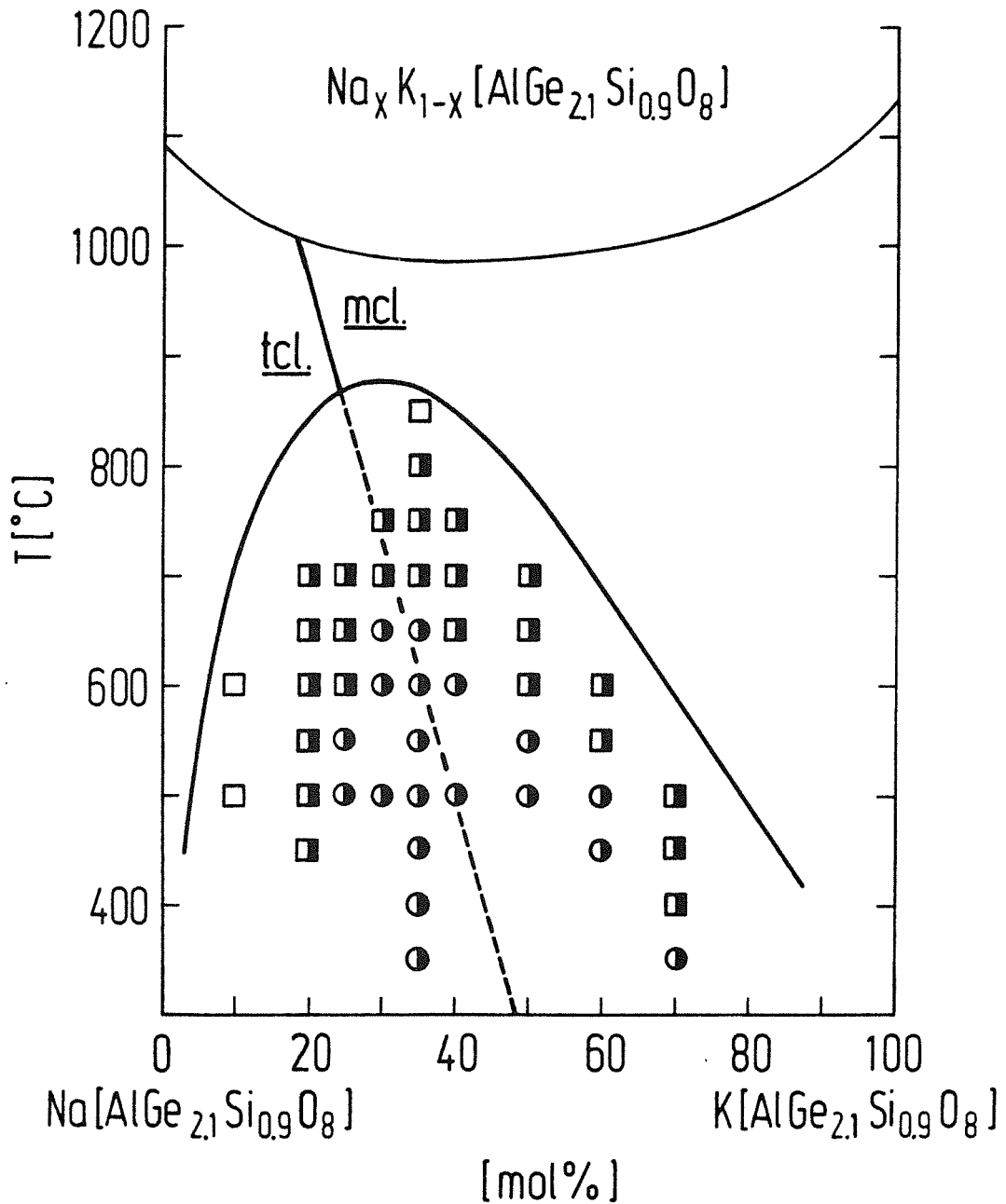


Abb. 17 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Gesamtheit der zur Entmischung eingesetzten Proben.
 Halbvollle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvollle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Quadrate : keine Entmischung während der Temperzeit
 Durchgezogene Kurve: inkohärenter Solvus

2. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop

Mit einem Zeiss-Fotomikroskop wurden in Immersionsöl eingebettete Streupräparate der Temperproben untersucht. Die sich während des Tempervorganges bildenden Entmischungskörper sind lamellar. Die Breite der Lamellen ist abhängig von Temperatur und Temperzeit. Da die Entmischung nicht in allen Körnern gleichzeitig einsetzt, kann die Veränderung der Lamellenbreite in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit nicht quantitativ angegeben werden. Sicher ist, daß die Lamellenbreite mit steigender Temperatur zunimmt. Die Lamellen der unterhalb 500°C getemperten Proben sind submikroskopisch fein. Zwischen 500°C und 700°C liegt die Lamellenbreite im μm -Bereich. Oberhalb 700°C wird der Kontrast zwischen den Lamellen aufgrund geringer Zusammensetzungsunterschiede so schwach, daß die Lamellen lichtmikroskopisch nicht mehr aufzulösen sind. Anhand der beobachteten Gefügebilder lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

2.1 Zweiphasige Entmischung

Abbildung 18 zeigt ein repräsentatives Bild des Entmischungsgefüges für zweiphasige Entmischung. Die Entmischung hat das ganze Korn gleichmäßig erfaßt. Der Entmischungsvorgang ist abgeschlossen. Charakteristisch für die zweiphasige Entmischung sind schmale, engständige Lamellen. In Streupräparaten nur kurz getemperter Proben beobachtet man, daß die Entmischung nicht in allen Körnern gleichzeitig einsetzt. Sie kann sowohl das ganze Korn als auch nur einzelne Kornbereiche erfassen. Das Erscheinungsbild legt nahe, einen Zerfall der Matrix in K- und Na-reiche Lamellen anzunehmen. Diese Vorstellung entspricht den Erwartungen für spinodale Entmischung. Ein vergrößerter Ausschnitt der lichtmikroskopischen

Aufnahme der Probe $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ (600°C , 32d) (Abb. 19) zeigt dasselbe Gefüge wie die elektronenmikroskopische Aufnahme eines unterhalb der kohärenten Spinode entmischten Alkalifeldspats (YUND, 1983) (Abb. 20). Man beachte, daß in dem Ge-substituierten Feldspat die Lamellen um den Faktor ≈ 100 breiter sind.

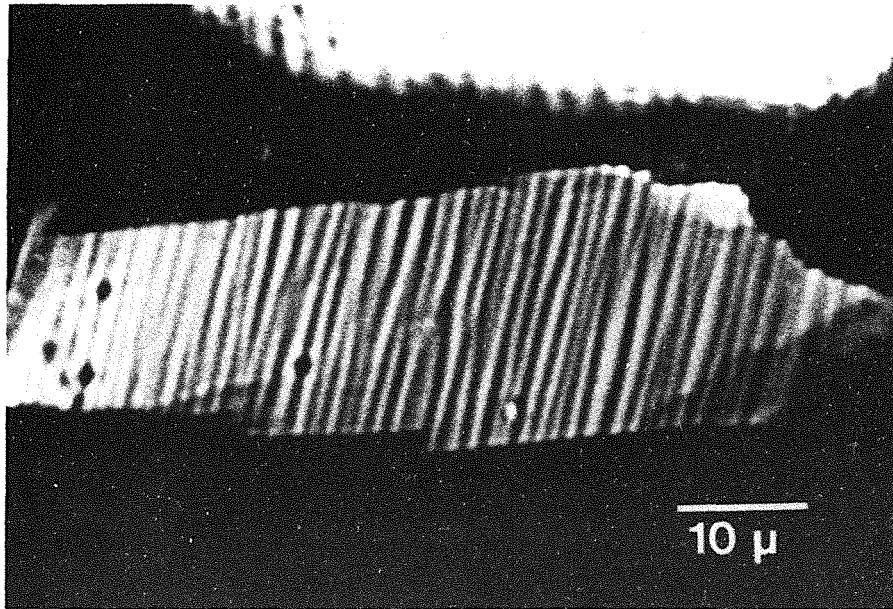


Abb. 18 Repräsentative Lichtmikroskopaufnahme zweiphasiger Entmischung;
- $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 650°C , 128d - (+ Polarisatoren).

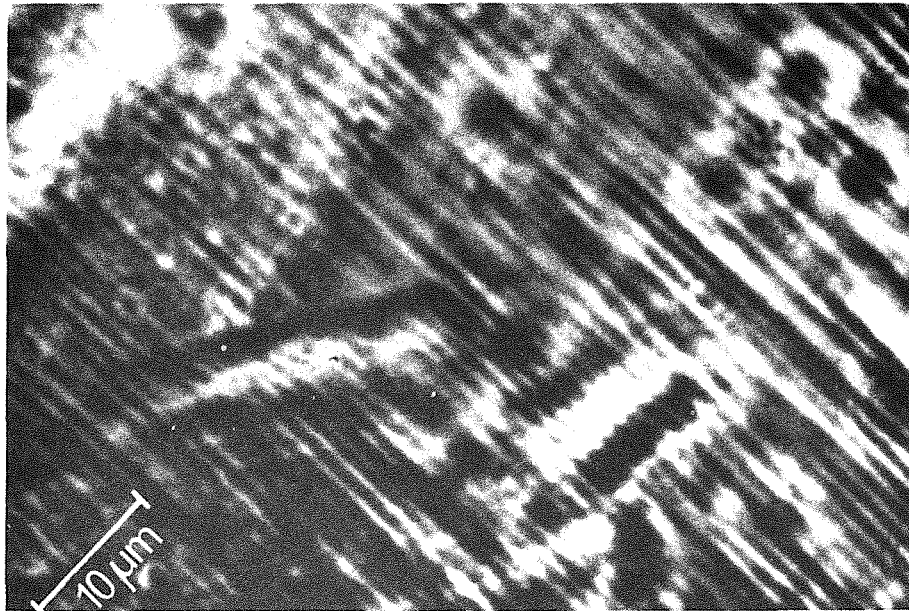


Abb. 19 Lichtmikroskopische Aufnahme der zweiphasig entmischten Probe $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 600°C , 32d; (+ Polarisatoren).

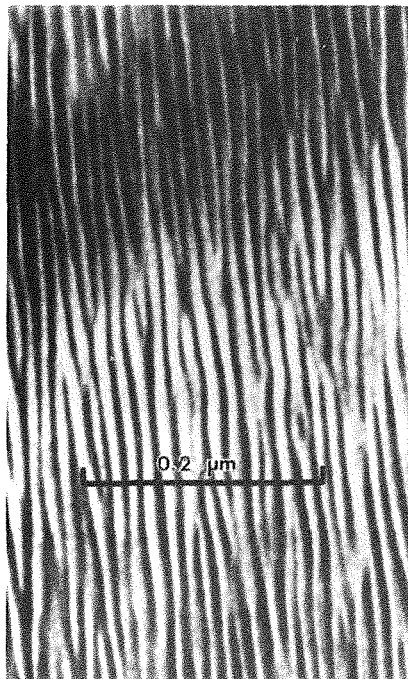


Abb. 20 Elektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme einer Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.69}\text{K}_{0.41}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 500°C , 14d (YUND, 1983).

2.2 Einphasige Entmischung

Abbildung 21 zeigt ein repräsentatives Bild für einphasige Entmischung. Charakteristisch für die einphasige Entmischung sind kurze, linsenförmige Entmischungskörper in einer Matrix. Diese Entmischungslamellen verlaufen ebenfalls parallel, aber in großen Abständen zueinander. Sie bilden sich häufig an Störungen wie z.B. Spaltrissen (Abb. 22). Während die Lamellen der zweiphasigen Entmischung in ihrer gesamten Länge dicht nebeneinander liegen, beobachtet man bei der einphasigen Entmischung, daß sie, wenn überhaupt, nur mit ihren sich verjüngenden Enden nahe beieinander liegen. Aufgrund des Entmischungsgefüges liegt es nahe, bei der einphasigen Entmischung keinen spinodalen Zerfall als Entmischungsmechanismus anzunehmen. Vielmehr entspricht hier das Gefüge einem Keimbildungs-/Wachstumsmechanismus.

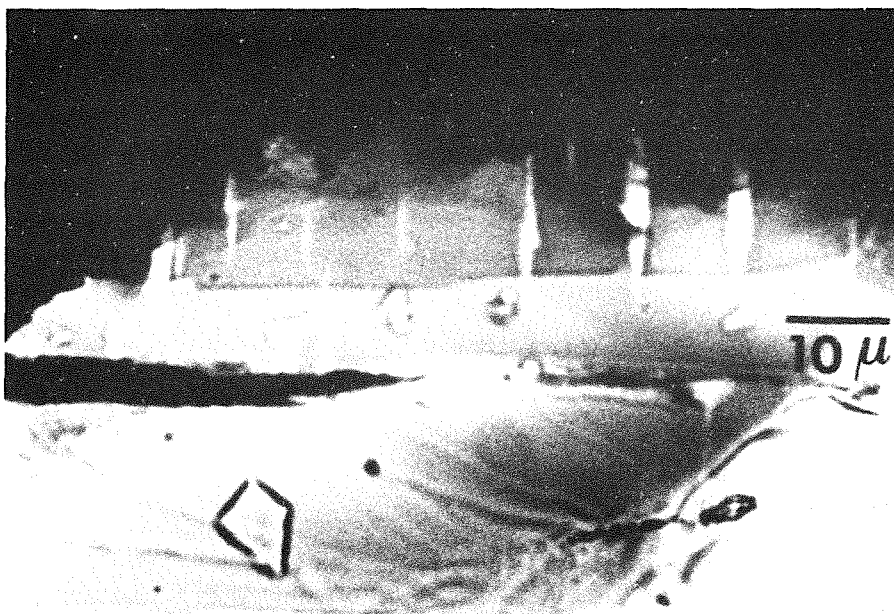


Abb. 21 Repräsentative Lichtmikroskopaufnahme einphasiger Entmischung;
- $\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 600°C, 32d - (+ Polarisatoren).

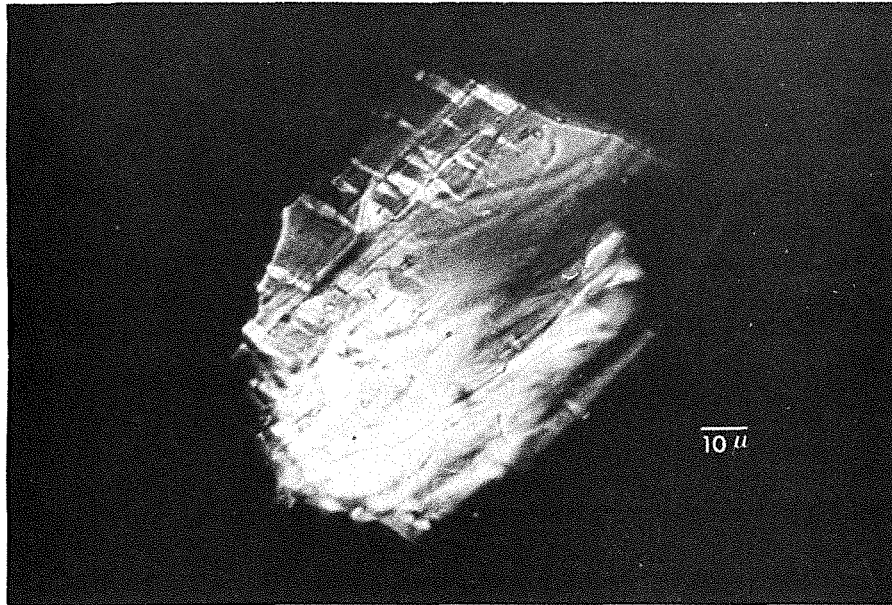


Abb. 22 Lichtmikroskopische Aufnahme der einphasig entmischten Probe $\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 600°C , 32d; (+ Polarisatoren).

3. Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Produkte der zweiphasigen Entmischung wurden auch mit dem Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan 250MK2 der Fa. Cambridge Instruments) untersucht. Da keine orientierten Schnitte der Proben vorlagen, wurden ionenge-dünnte, mit Kohle bedampfte Dünnschliffe betrachtet. Es erwies sich als notwendig, ionengedünnte Präparate zu wählen, da die Tiefe der Bildinfor-mation ein Vielfaches der Größe der Lamellen ist und so die Entmischungs-lamellen durch Überlagerungseffekte im Bild kompakter Proben nicht ge-trennt werden können. Dies wird sichtbar in Abb. 23, in der der gedünnte Teil der Probe (oberer Probesteil) gut vom ungedünnten Teil der Probe (unterer Probesteil) zu unterscheiden ist.

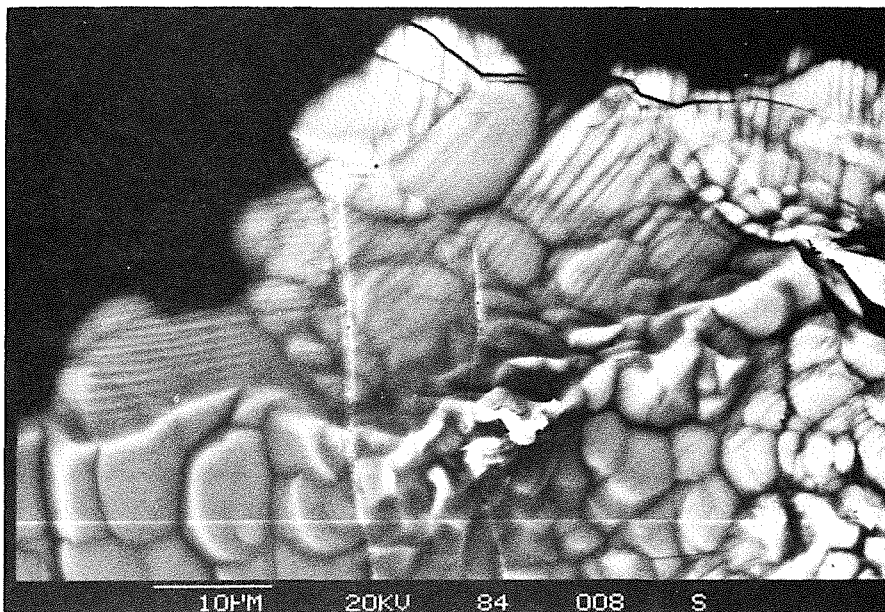


Abb. 23 Rückstreu-Elektronenbild der zweiphasig entmischten Probe $\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ 600°C , 16d.

Die Sekundärelektronenbilder zeigten deutlich das auch im Lichtmikroskop beobachtete Gefüge. Die Rückstreuelektronen (RE)-Bilder ergaben den Beweis für Entmischung. Abb. 23 zeigt die Na- und K-reichen Lamellen im Materialkontrast, hervorgerufen durch die unterschiedlichen, elementabhängigen Rückstreukoeffizienten. Durch die Orientierung der Entmischungslamellen sind deutlich die einzelnen Körner in der Probe voneinander zu trennen.

4. Reflexanordnung in Precession-Einkristallaufnahmen

Precession-Einkristallaufnahmen geben in bestimmten Orientierungen des Kristalls Aufschluß über Verzwilligungen und Entmischungen.

4.1 Zwillingsgesetze

Beim Durchschreiten der Transformation $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ mit sinkender Temperatur verzwilligen Feldspäte nach Albit- und/oder Periklingesetz. Die über die Zwillingsene (010) miteinander verknüpften Albit-Zwillingsindividuen besitzen die b^* -Achse gemeinsam (Abb. 80 oben). Die Periklinzwillinge (Abb. 81 oben) können durch Rotation um die [010]-Zwillingsachse ineinander überführt werden. Ihre a^* -Achsen laufen anti-parallel. Es gilt: b^* (Albitzwillinge) \parallel b (Periklinzwillinge). Aufgrund der Geometrie der Elementarzelle liegen die reziproken a^* -Achsen der Albitzwillinge einerseits und die reziproken b^* -Achsen der Periklinzwillinge andererseits i.a. nicht in einer Ebene. Die a^*b^* -Ebenen, die den insgesamt vier Zwillingsstellungen entsprechen, liegen jedoch nahezu in ein- und derselben Ebene, so daß alle Zwillingsreflexe in einer Röntgenaufnahme dieser Ebene abgebildet werden können.

Abbildung 24 zeigt das Erscheinungsbild der Verzwilligungen im schematischen Beugungsbild. Typisch für die Aufnahmen der a^*b^* -Ebene von Feldspäten ist die pseudohexagonale Anordnung der Reflexe. Die C-Zentrierung erlaubt Beugung nur für Reflexe, die die Bedingung $h + k = 2n$ erfüllen, wobei n eine ganze Zahl ist.

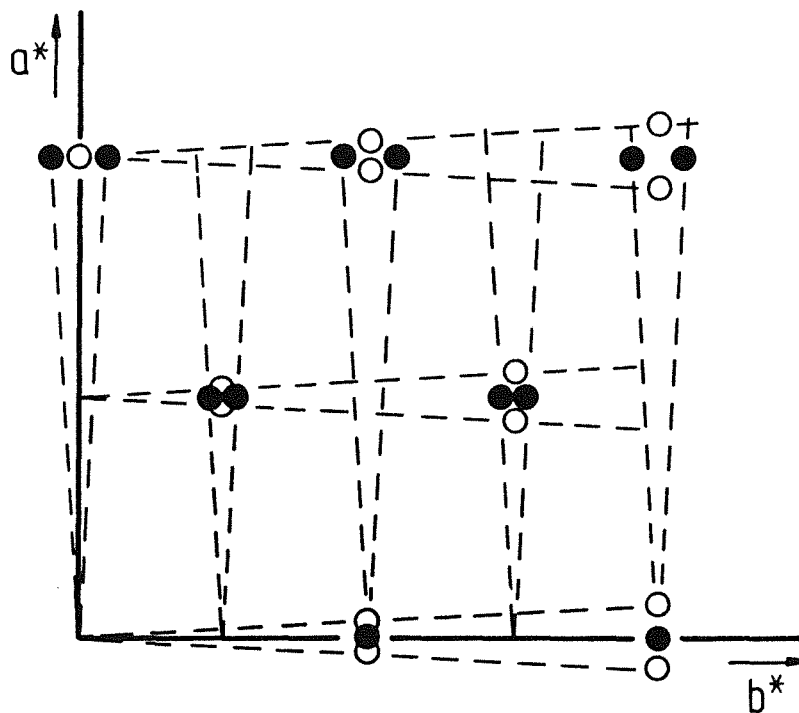


Abb. 24 Schematisches Beugungsbild einer a^*b^* -Precessionaufnahme eines nach Albit- und Periklingesetz verzwillingten Feldspats.
 Albitgesetz : Zwilling nach (010) (volle Kreise)
 Periklingesetz : Zwilling nach (100) (offene Kreise)

4.2 Entmischungsphänomene

YUND (1975a) gibt folgende Erklärungen zur Identifizierung kohärenter Entmischung in Röntgenbeugungsbildern:

Unter der Annahme, daß die Entmischungslamellen parallel zur bc -Ebene und damit senkrecht zur a^* -Achse verlaufen, besitzen Ebenen senkrecht zur Grenzfläche - also z.B. $(0k0)$ -Ebenen - bei kohärenter Verwachsung in beiden Phasen identische Netzebenenabstände. In einer Precession-Aufnahme der a^*b^* -Ebene sind also die Reflexe auf der b^* -Achse singulär und scharf (Abb. 25b). Reflexe von Ebenen, die nicht senkrecht zur Grenz-

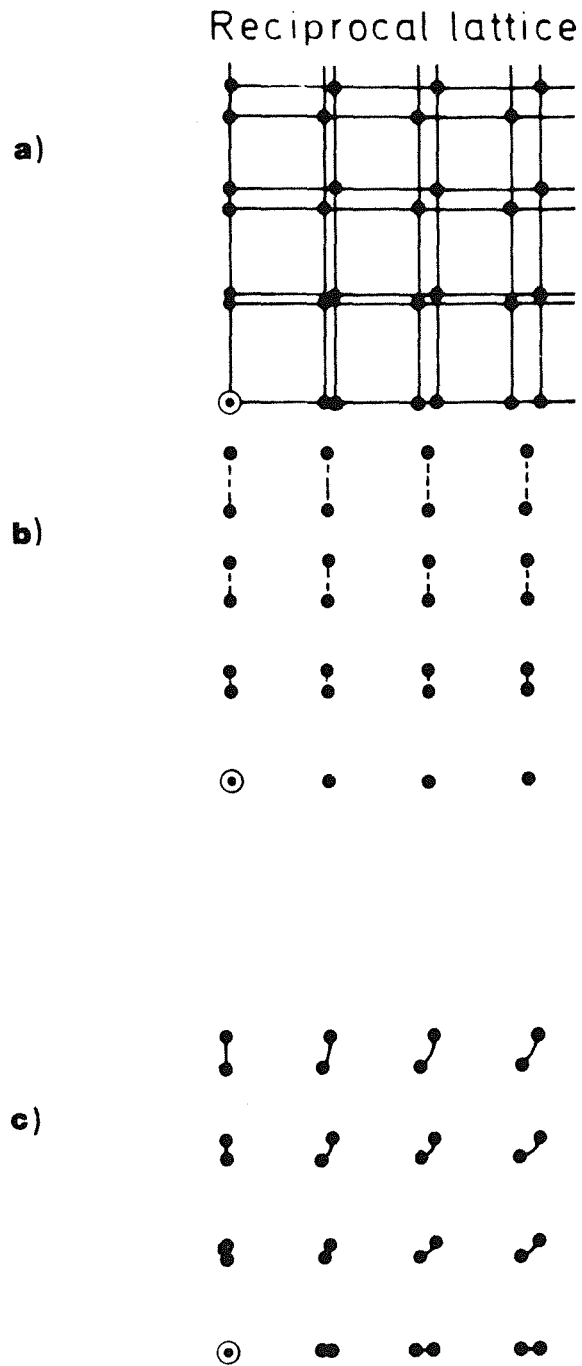


Abb. 25 Schematische Darstellung der Reflexanordnung reziproker Gitterebenen im Fall (a) für inkohärente, (b) für kohärente und (c) für semikohärente Verwachsung der Entmischungskörper (SMITH, 1974).

fläche stehen, sind getrennt für Na-reiche und K-reiche Lamellen. Die Aufspaltung der Reflexe ist am größten für Ebenen, die parallel zur Grenzfläche der Lamellen liegen. Dies gilt für Reflexe auf der a^* -Achse in Abb. 25b. Bei einem Paar von $(h00)$ -Reflexen entspricht der Reflex mit der größeren reziproken Gitterkonstante der Na-reichen Phase, der andere der K-reichen Phase.

Bei inkohärenter Verwachsung gleicher Orientierung überlagern sich die beiden reziproken Gitter entsprechend ihrer Metrik unabhängig voneinander (Abb. 25a).

Semikohärente Verwachsung erzeugt Diagramme, die zwischen diesen Extremen liegen. Die entmischten Lamellen sind nicht mehr homogen verzerrt, in der Grenzfläche treten Versetzungen auf. Reflexpaare sind durch gebogene Streaks miteinander verbunden (Abb. 25c).

Mit Röntgen- und Elektronenbeugungsbildern von Einkristallen läßt sich also der Grad der Kohärenz der Entmischungslamellen erkennen.

4.3 Entmischungsprozesse in einem AlSi_3 -Feldspat

Im Gegensatz zu Pulveraufnahmen kann man mit Heizaufnahmen auf der Precession-Kamera die frühen Stadien der Entmischung erfassen. Diese Aufnahmen besitzen außerdem den Vorteil, daß sie die Symmetrie der Entmischungskörper bei den entsprechenden Temperaturen zeigen.

Um die in dieser Arbeit synthetisierten Feldspäte mit AlSi_3 -Feldspäten vergleichen zu können, wurde zunächst ein Kristall mit 33mol% K-Feldspat (geordnete Al,Si-Verteilung, also triklone Metrik und Symmetrie) bei 600°C auf der Precession-Kamera entmischt. Dieser Kristall wurde freundlicherweise von R. Yund, Browns-University, Providence, R.I. (U.S.A.), zur Verfügung gestellt. Wie erwartet, blieben die Reflexe in der b^*c^* -Ebene singulär und scharf, da die Verwachsungsebene $\approx (601)$, also $\approx \perp b^*c^*$ ist. In der a^*b^* -Ebene ändert sich jedoch das Reflexbild bereits nach 90 Minuten Temperdauer. Die Aufnahmen (Abb. 26, 27) zeigen das Entmischungsstadium nach 34h Temperzeit. In Abb. 28 sind die Reflexe (310), (400) und (600) herausvergrößert. Während im Fall der Reflexe (310) und (400) der Reflex der ursprünglichen, nicht entmischten Matrix noch vorhanden ist, sind für (600) nur noch die Reflexe der beiden entmischten, Na-reichen und K-reichen Phasen zu sehen. Eine Interpretation dieses Erscheinungsbildes konnte durch Strukturfaktorrechnungen (SCHLEITER und ROTH, Münster, mündliche Mitteilung) nicht gefunden werden.

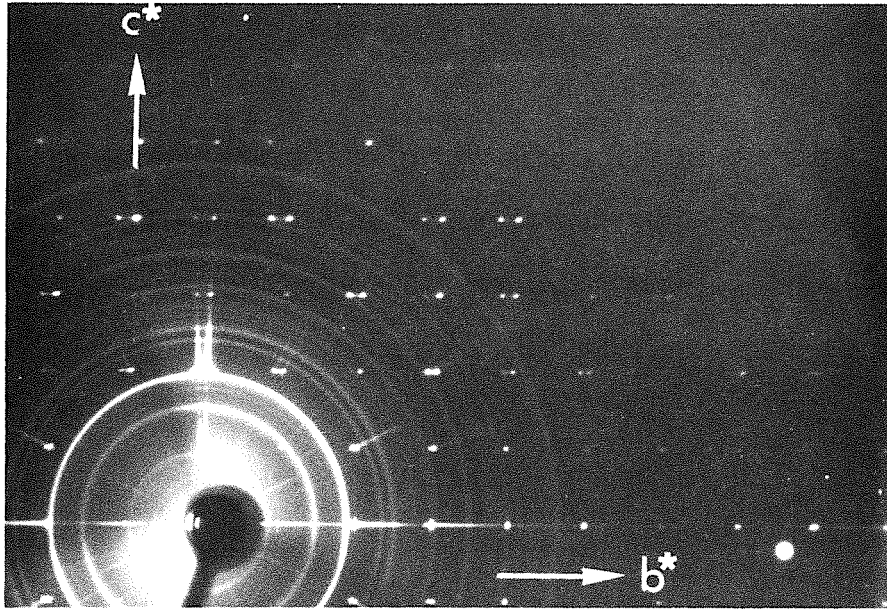


Abb. 26 RT-Precession-Aufnahme der b^*c^* -Ebene des bei 600°C entmischten AlSi_3 -Feldspats von R. YUND ($\approx \text{Or}33$).

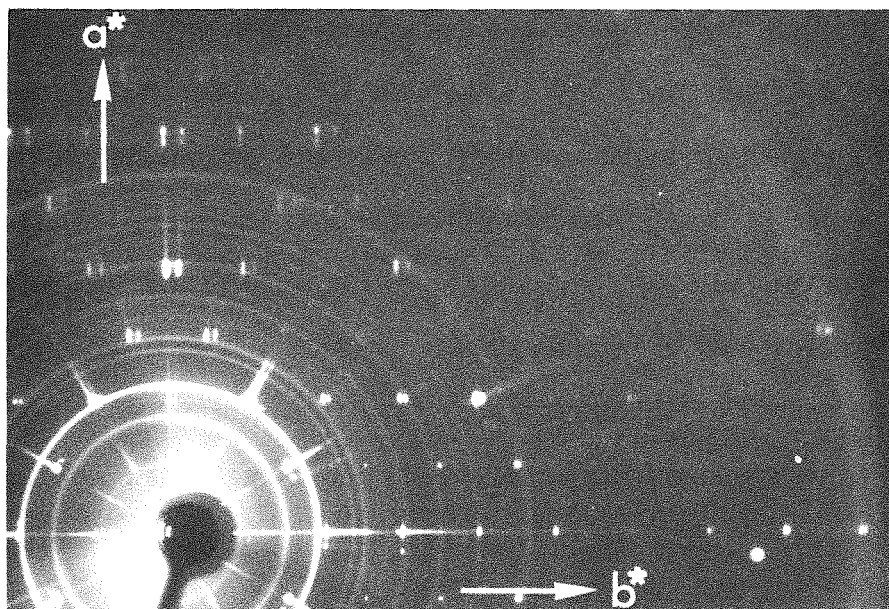


Abb. 27 RT-Precession-Aufnahme der a^*b^* -Ebene des bei 600°C entmischten AlSi_3 -Feldspats von R. YUND ($\approx \text{Or}33$).

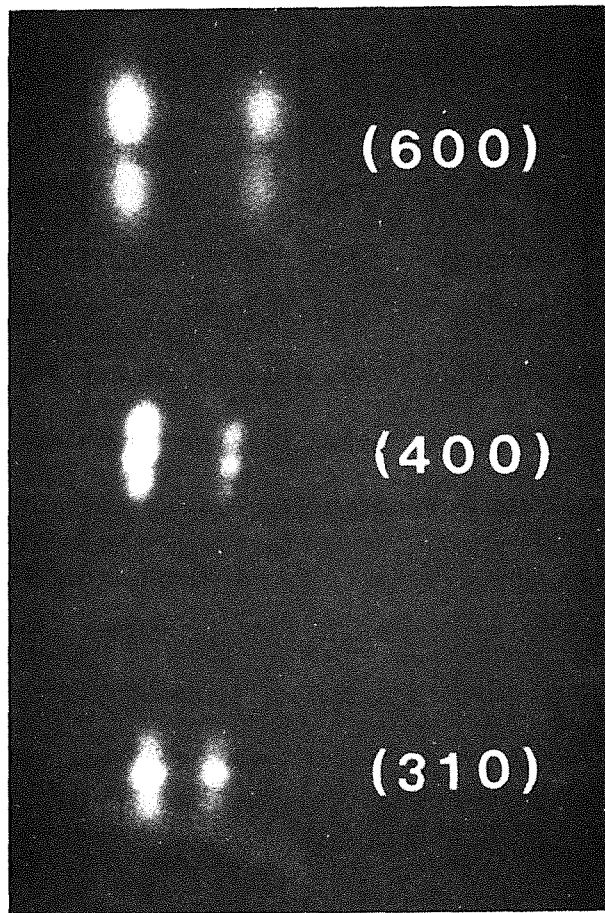


Abb. 28 Vergrößerung der Reflexe (310), (400) und (600) (von unten nach oben) der a^*b^* -Ebene der Abbildung 27.

4.4 Entmischungsprozesse im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$

Im Gegensatz zum AlSi_3 -System lassen sich im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ in Einkristallaufnahmen, entsprechend der Phänomene in Röntgen-Pulveraufnahmen, zwei Arten der Entmischung unterscheiden, zweiphasige und einphasige Entmischung. Es erwies sich jedoch als schwierig, saubere Einkristalle von ausreichender Größe ($\varnothing \approx 100\text{--}150\mu\text{m}$) in der trocken kristallisierten Ausgangsphase zu finden. Entsprechend der schlechten Kristallqualität, die im Lichtmikroskop unsaubere Auslöschung bewirkt, sind die Reflexe der Beugungsaufnahmen häufig diffus. Zusätzlich zu den Beugungsreflexen des Kristalls sind in allen Aufnahmen die Pulverringe des Hochtemperaturkitts zu finden, der zur Befestigung des Kristalls auf einem SiO_2 -Glasfaden verwendet wurde. In der Regel wurden über kleine Winkelbereiche Schwenkaufnahmen zur Abbildung einzelner Reflexgruppen hergestellt.

4.4.1 Zweiphasige Entmischung

Abbildung 29 zeigt die b^*c^* -Aufnahme der homogenen Ausgangsphase $\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei Raumtemperatur. Auf der b^* - und der c^* -Achse sind jeweils 3 Reflexe zu sehen, in den Quadranten jeweils Gruppen von 4 Reflexen. Der Kristall ist nach Albit- und Periklingesetz verzwilligt. Abb. 30 zeigt die Reflexe auf der a^* -Achse. Der zentrale Reflex entspricht den Periklinzwillingen, die rechts und links begleitenden den Albitzwillingen. Der 16 Tage bei 600°C getemperte Kristall zeigt auf der a^* -Achse eine Verdoppelung der Reflexe (Abb. 31). Die außen liegende Gruppe von 3 Reflexen gehört zur entmischten Na-reichen Phase, die wie die Reflexe in Abb. 30 nach Albit- und Periklingesetz verzwilligt ist.

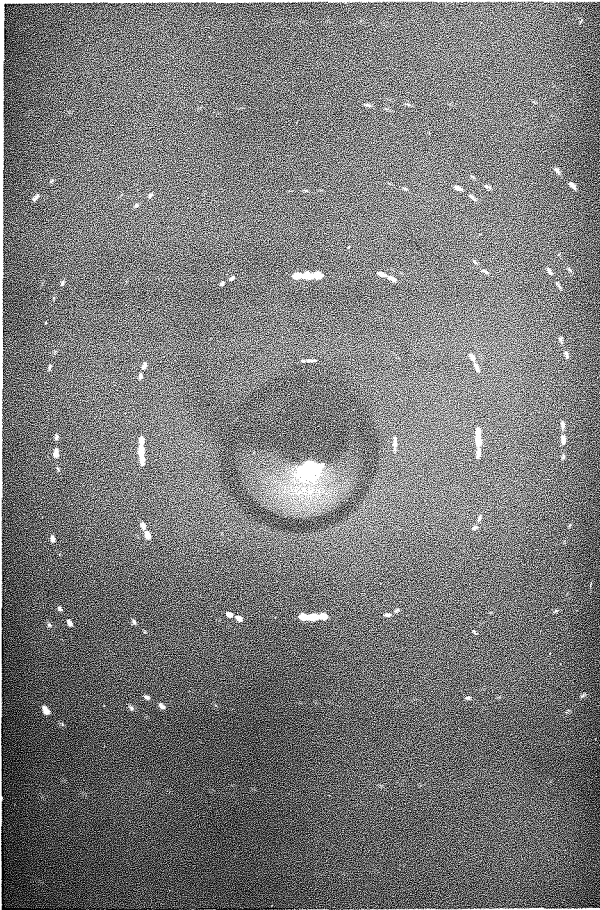


Abb. 29
 b^*c^* -Precession-Aufnahme der
homogenen Ausgangsphase mit
35mol% K-Feldspat bei RT.

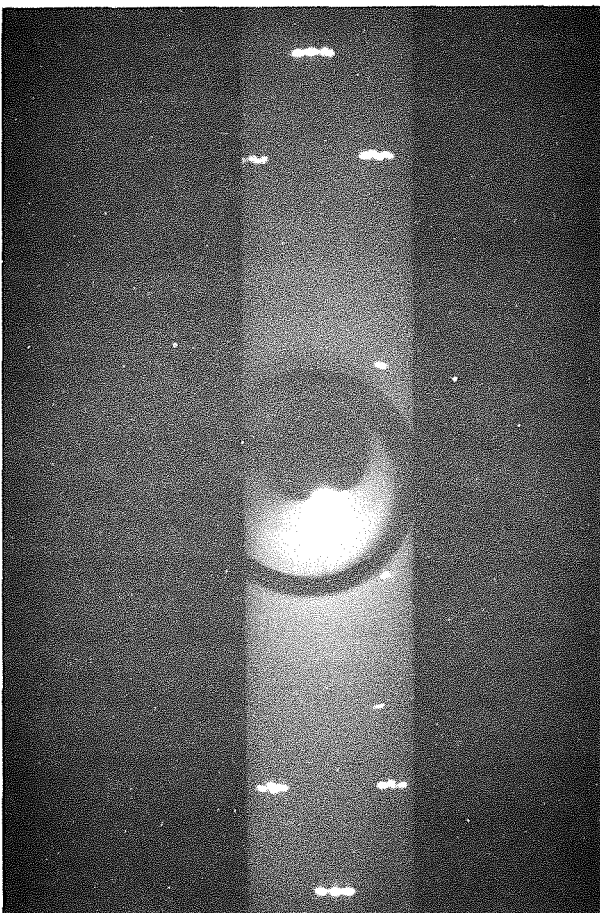
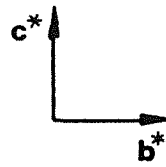
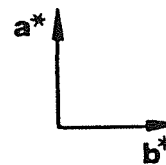


Abb. 30
Ausschnitt der a^* -Achse aus
der a^*b^* -Ebene der homogenen
Ausgangsphase mit 35mol%
K-Feldspat bei RT.



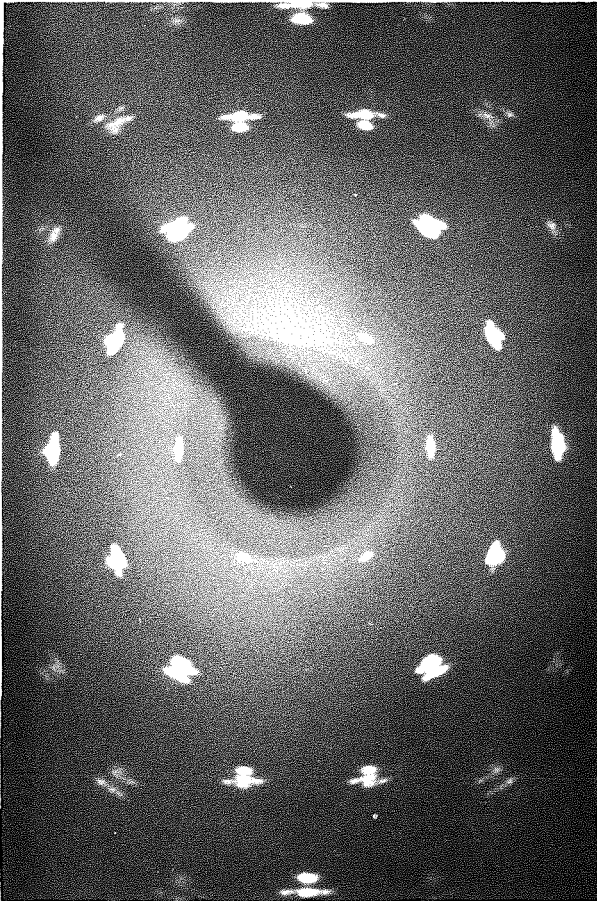
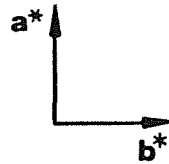


Abb. 31
RT-Precession-Aufnahme der a^*b^* -Ebene nach der Entmischung des Kristalls (35mol% K-Feldspat) bei 600°C, 16d.



Der zum Zentrum hin liegende Reflex gehört zur K-reichen Phase. Aus dieser a^*b^* -Aufnahme ist nicht sicher zu entscheiden, welche Symmetrie die K-reiche Phase besitzt. Dies wird in Abb. 32 sichtbar, in der die b^* -Achse abgebildet ist. Zu jeder Reflexgruppe gehören 5 Reflexe. Die beiden außen liegenden Reflexe stammen von der Periklinverzwillingung der Na-reichen Phase, die beiden innen liegenden von der Periklinverzwillingung der K-reichen Phase und der Zentralreflex von der Albitverzwillingung der Na-reichen Phase. Die Na-reichen und die K-reichen Entmischungskörper besitzen also beide triklinen Symmetrie. Wichtig für die Frage der

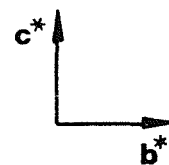
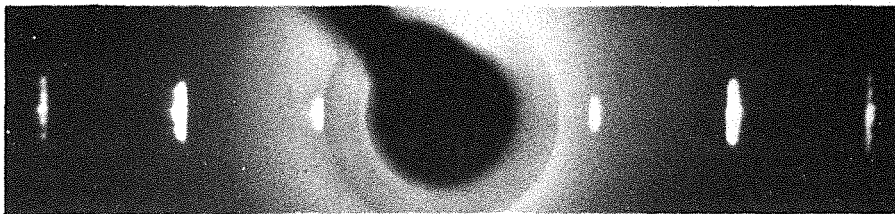


Abb. 32 Ausschnitt der b^* -Achse aus der b^*c^* -Ebene nach der Entmischung des Kristalls (35mol% K-Feldspat) bei 600°C , 16d.

kohärenten Verwachsung ist die Tatsache, daß die Gruppe von 5 Reflexen nicht in b^* -Richtung aufgespalten ist. Na- und K-reiche Phase besitzen folglich die gleiche b^* -Gitterkonstante.

Abbildung 33 zeigt, daß auch die c^* -Gitterkonstante beider Phasen identisch ist. Damit ist kohärente Verwachsung nachgewiesen, die bereits aufgrund der Lage der zweiphasig entmischten Proben relativ zum *strain*-freien Solvus wahrscheinlich war.

Um den Entmischungsprozeß in Abhängigkeit von der Temperaturzeit direkt beobachten zu können, wurde ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ auf der Precession-Kamera bei 600°C getempert (Ofen der Fa. Huber, Rimstig) und gleichzeitig geröntgt. Die Raum-

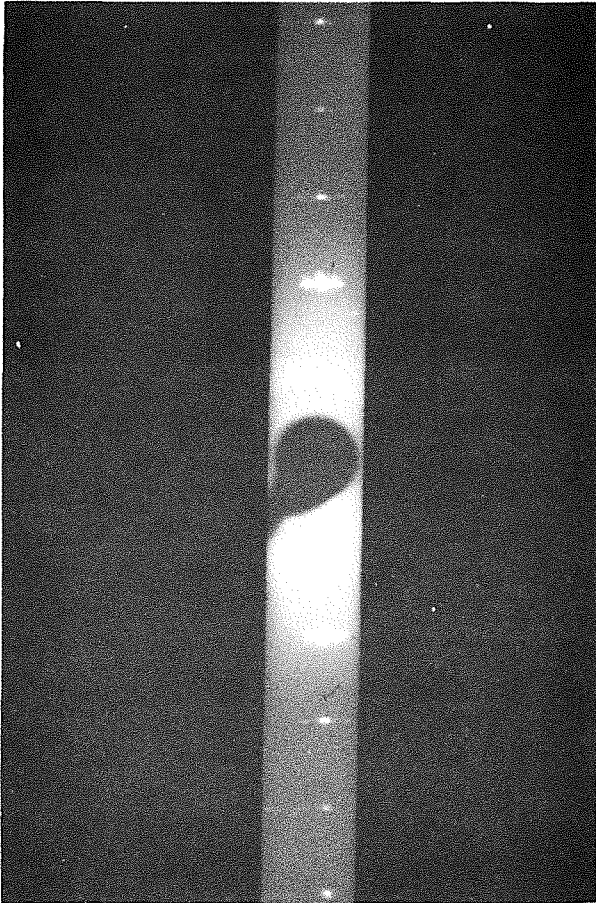
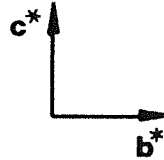


Abb. 33
Ausschnitt der c^* -Achse aus
der b^*c^* -Ebene nach der
Entmischung des Kristalls
(35mol% K-Feldspat) bei
600°C, 16d.



temperaturaufnahmen des ungetemperten Kristalls zeigen in der a^*b^* -Ebene sowie in der b^*c^* -Ebene triklone Symmetrie mit Verzwillingung nach Albit- und Periklingesetz.

Wird der Kristall anschließend auf 600°C aufgeheizt und geröntgt, sind in der Precession-Aufnahme nur noch die Reflexe der Albitverzwillingung zu sehen, die der Periklinverzwillingung fehlen. Dieser Befund ist zunächst überraschend, kann aber folgendermaßen verstanden werden. Bei 600°C befindet sich der Kristall etwa 120°C unterhalb der Kurve der displaziven Umwandlung. Bei dieser Temperatur ist die Lage der Verwachsungsebene

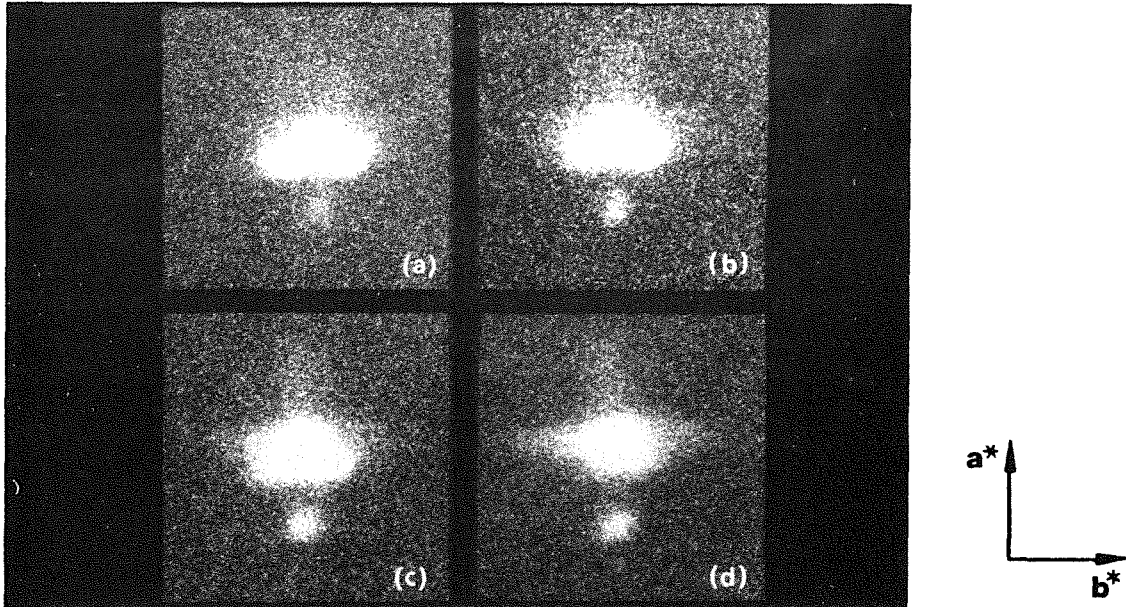


Abb. 34 Vergrößerter Ausschnitt der Gruppe von (400)-Reflexen der a^*b^* -Ebene nach einer Temperzeit von (a) 4 Tagen, (b) 8 Tagen, (c) 16 Tagen und (d) 32 Tagen bei 600°C , $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.

der Periklinlamellen ("Rhombischer Schnitt") nicht mehr im Gleichgewicht mit der Temperatur. Die Lage des Rhombischen Schnittes ist abhängig von den Gitterkonstanten, also von der Temperatur, und wird angelegt bei der displaziven Umwandlung, in diesem Fall also bei $\approx 720^\circ\text{C}$. Bei 600°C entspricht die Verwachsungsebene dann nicht mehr den Gitterkonstanten, ist energetisch ungünstig und wird bei nochmaligem Aufheizen offenbar zugunsten einer Albitverzwillingung aufgegeben.

Die Reflexe in Richtung a^* zeigen nur noch die Aufspaltung gemäß der Albitverzwillingung. Bereits nach einer Temperzeit von 12h wird oberhalb der Matrix-Zwillingsreflexe der Reflex für die entmischende Na-reiche Phase und unterhalb der Reflex der entmischenden K-reichen Phase sicht-

bar. Abb. 34 zeigt vergrößert die Anordnung der (400)-Reflexe der drei Phasen nach einer Temperzeit von (a) 4 Tagen, (b) 8 Tagen, (c) 16 Tagen und (d) 32 Tagen. Mit zunehmender Temperzeit schreitet die Entmischung im Kristall fort. Die Reflexe der entmischten Phasen nehmen auf Kosten der Matrixreflexe an Intensität zu, bis zuletzt nur noch die Reflexe der neugebildeten Phasen zu sehen sind. Der Kristall ist vollständig entmischt. Beide Reflexe der entmischten Phasen liegen auf a^* genau hintereinander. Die Reflexe auf b^* sind singulär; es gibt auf b^* keine Reflexaufspaltung für die Na- und K-reiche Phase. Der Kristall ist also kohärent entmischt.

Die K-reiche Phase besitzt entsprechend ihrer Zusammensetzung monokline Symmetrie (vgl. Abb. 17).

Für den auf a^* bei kurzen Temperzeiten singulär auftretenden Reflex der Na-reichen Phase gibt es zwei mögliche Erklärungen: (a) Durch die kohärente Verwachsung ist der Na-reichen Phase die monokline Symmetrie der K-reichen Phase aufgezwungen, (b) die Na-reiche Phase ist von Anfang an triklin, aber nur nach Periklingesetz verzwillingt. Dieser Erklärung wird der Vorzug gegeben, da in einer Aufnahme der b^*c^* -Ebene (Abb. 35) Reflexe entsprechend Periklinverzwillingung auftreten. Mit zunehmender Temperzeit zeigt der singuläre Reflex der Na-reichen Phase diffuse *Streaks* senkrecht zu a^* (Abb. 34c,d) entsprechend der Albitverzwillingung.

Einen weiteren Beweis für kohärente Entmischung liefert die b^*c^* -Ebene des Kristalls nach 46 Tagen Temperzeit (vollständige Entmischung). Die Reflexe auf der b^* - und der c^* -Achse sind singulär. In den Quadranten liegt jeweils zwischen den vier Mikroklin-Zwillingsreflexen der triklinen Na-reichen Phase der Reflex der monoklinen K-reichen Phase (Abb. 35).

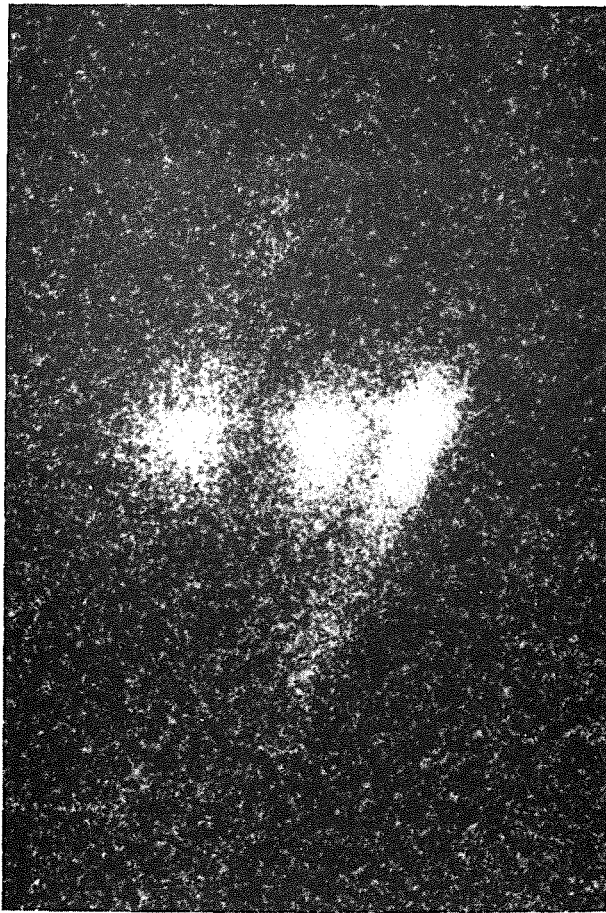
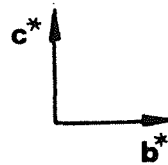


Abb. 35
Vergrößerter Ausschnitt der Reflexgruppen in den Quadranten der b^*c^* -Ebene nach 46 Tagen Temperzeit bei 600°C . Zwischen den Albit- und Periklin-Zwillingsreflexen der triklinen Na-reichen Phase liegt der monokline Reflex der K-reichen Phase.
Zusammensetzung:
 $\text{Na}_{0,70}\text{K}_{0,30}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$



Die kohärente Entmischung bei 600°C läßt sich auch in der a^*c^* -Ebene beobachten. Abb. 36a-c zeigt den Entmischungsprozeß nach (a) 12 Stunden, (b) 3 Tagen und (c) 12 Tagen ebenfalls am Beispiel des vergrößerten (400)-Reflexes. Heizt man den nach 32 Tagen nahezu vollständig entmischten Kristall auf 750°C auf, also auf eine Temperatur, bei der einphasige Entmischung in Pulveraufnahmen gefunden wurde, so zeigt das Beugungsbild nur singuläre Reflexe (Abb. 36d). Der Kristall ist homogenisiert. Nach der Beschreibung von YUND (1975a) homogenisieren kohärent entmischte Alkalifeldspäte bei Temperaturen oberhalb des kohärenten Solvus. Dementsprechend ist also bei 750°C der kohärente Solvus im System

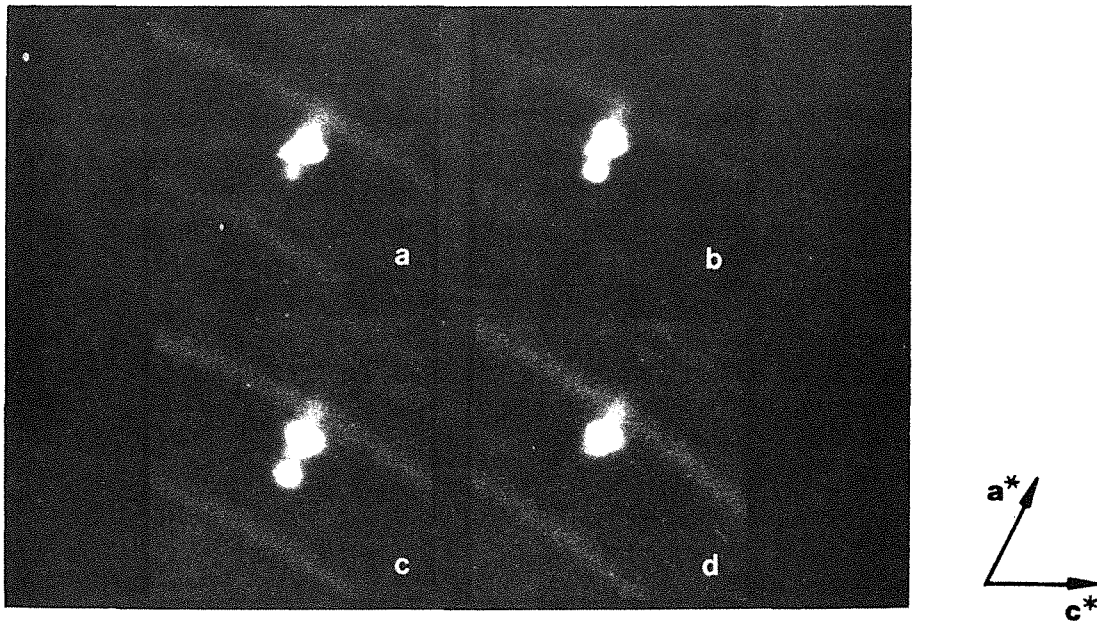


Abb. 36 Vergrößerter Ausschnitt der Gruppe von (400)-Reflexen der a^*c^* -Ebene nach einer Temperzeit von (a) 12 Stunden, (b) 3 Tagen, (c) 12 Tagen bei 600°C ; (d) zeigt den (400)-Reflex für den bei 750°C re-homogenisierten Kristall.
 $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$

überschritten. Kühlt man den Kristall wieder auf 650°C ab, also auf eine Temperatur, für die zweiphasige Entmischung gefunden wurde, setzt die Entmischung sofort wieder ein. Der Entmischungsprozeß kohärenter Entmischung ist somit reversibel.

Um sicher zu gehen, daß nicht ein kurzzeitiges Anfangsstadium des Entmischungsprozesses überfahren wird, weil die Beugungsaufnahmen meistens über 45 Stunden bei Auslagerungstemperatur integriert wurden, wurde eine Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,60}\text{K}_{0,40}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei 450°C jeweils für eine Stunde getempert und dann bei Raumtemperatur geröntgt. Es wurde in diesem Fall mit monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gearbeitet.

tet, um eine bessere Auflösung der Reflexe zu erreichen. Abb. 37 zeigt den Verlauf des Entmischungsprozesses nach (a) 7 Stunden, (b) 12 Tagen und (c) 33 Tagen.

Die Verdopplung der Albit-Zwillingsreflexe in Richtung b^* ist darauf zurückzuführen, daß die Breite der Zwillingslamellen gerade im Grenzbereich der Kohärenz des Röntgenstrahls liegt. Bereits nach 2 Stunden Temperzeit zeigen die nach Albit- und Periklingesetz verzwilligten Reflexe der a^*b^* -Ebene (Abb. 37 unten: (400)-Reflex; Abb. 37 oben: (420)-Reflex) *Streaks* $\parallel a^*$, an deren Enden sich Satellitenreflexe andeuten. Dieses Satellitenstadium (Abb. 37a) bleibt erhalten, bis sich in einer Temperzeit von etwa 50 Stunden bis 12 Tagen die Satellitenreflexe zu *Streaks* parallel a^* entwickeln (Abb. 37b). Nach weiteren 4 Tagen Temper-

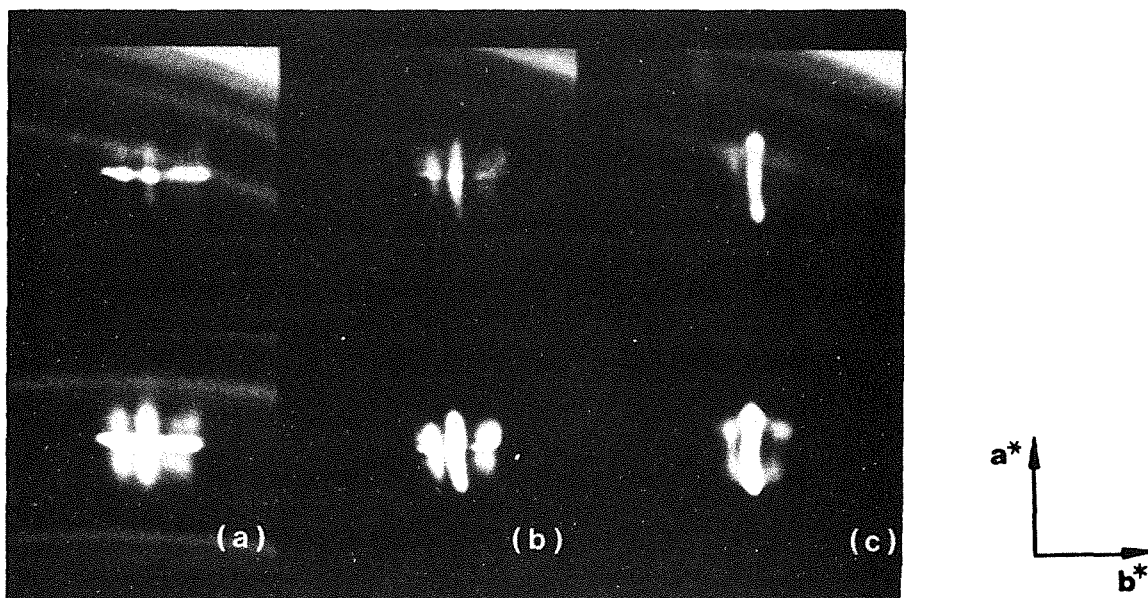


Abb. 37 Entwicklung des Anfangsstadiums der Entmischung am Beispiel des (400)-Reflexes (unten) und des (420)-Reflexes (oben) der a^*b^* -Ebene nach einer Temperzeit von (a) 7 Stunden, (b) 12 Tagen und (c) 33 Tagen bei 450°C ; $\text{Na}_{0,60}\text{K}_{0,40}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$.

dauer beginnen sich an den Enden der *Streaks* die Reflexe der entmischten Phasen zu bilden. Abb. 37c zeigt den Entwicklungsstand des Entmischungsprozesses nach 33 Tagen Temperzeit.

Nach einem Fluktuationsstadium, gekennzeichnet durch das Auftreten der Satellitenreflexe (Abb. 37a), kommt es teilweise zur Ausbildung von instabilen Korngrenzen - *Streaks* in Abb. 37b - bis nach etwa 16 Tagen Temperzeit die Endzusammensetzungen der Entmischungskörper festliegen und sich entsprechende Reflexe asymmetrisch zum Hauptreflex ausbilden (Abb. 37c). Der Entmischungsprozess ist noch nicht abgeschlossen, da auch nach 33 Tagen Temperzeit der Hauptreflex der Ausgangszusammensetzung vorhanden ist. Lediglich die Intensität des Hauptreflexes hat zugunsten der Reflexe der neugebildeten Phasen abgenommen.

4.4.2 Einphasige Entmischung

Zur Beobachtung des Entmischungsprozesses einphasiger Entmischung wurde ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ bei 650°C auf der Precession-Kamera entmischt und gleichzeitig geröntgt. Die vorausgegangene Raumtemperaturaufnahme zeigte Verzwillingung nach Albit- und Periklingesetz. Bei 650°C ist für diese Zusammensetzung die displazive Transformation überschritten (Abb. 14). Der Kristall ist monoklin. Bereits nach 10 Stunden Temperzeit sieht man auf der Einkristallaufnahme, allerdings noch äußerst schwach, den Reflex der sich entmischenden Na-reichen Lamellen oberhalb des sehr scharfen Matrixreflexes. Beide Reflexe sind deutlich voneinander getrennt. In den Quadranten der a^*b^* -Ebene erkennt man, daß die sich entmischende Na-reiche Phase nach

Periklingesetz verzwillingt ist.

Abbildung 38 zeigt am Beispiel des (400)-Reflexes (unten) und des (600)-Reflexes (oben) die Entwicklung der einphasigen Entmischung für Temperzeiten von (a) 3 Tagen, (b) 9 Tagen und (c) 21 Tagen. Mit zunehmender Intensität des Reflexes der Na-reichen Entmischungsphase wird die Albitverzwillingung in Form von *Streaks* parallel b^* sichtbar.

Aus der monoklinen Matrix hat sich eine triklone, nach Albit- und Periklingesetz verzwillingte Na-reiche Phase entmischt. Da der Reflex der Na-reichen Phase dieselbe a^* -Richtung definiert wie der Matrixreflex und beide auf b^* nicht aufgespalten sind, handelt es sich auch in diesem Fall um kohärente Entmischung.

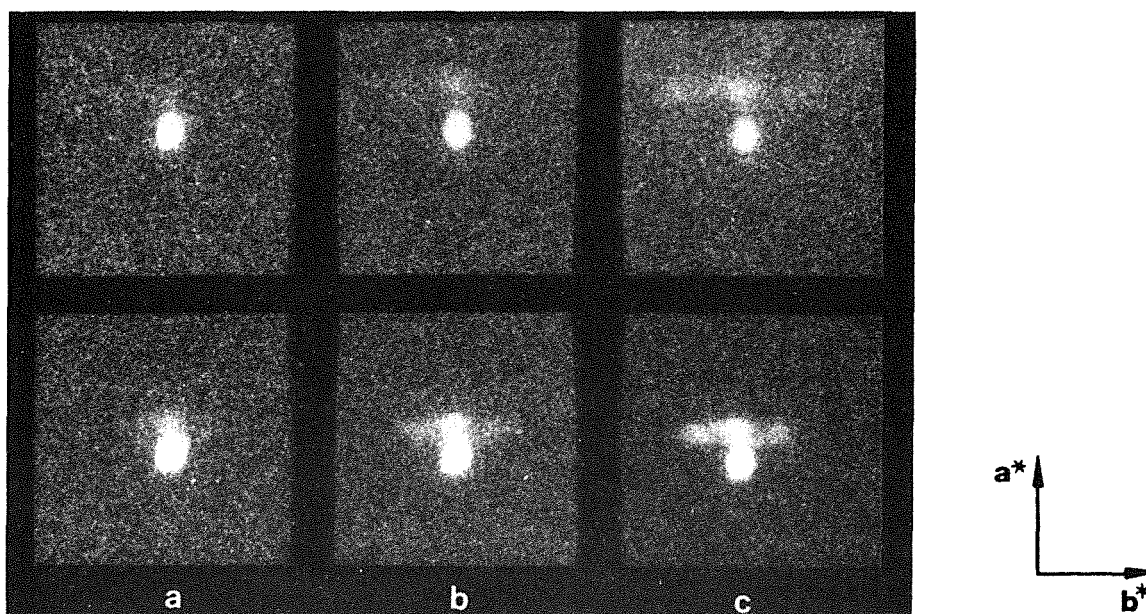


Abb. 38 Entwicklung der einphasigen Entmischung am Beispiel des vergrößerten (400)-Reflexes (unten) und (600)-Reflexes (oben) nach Temperzeiten von (a) 3 Tagen, (b) 9 Tagen und (c) 21 Tagen bei 650°C , $\text{Na}_{0,60}\text{K}_{0,40}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$.

5. Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop eignet sich aufgrund seiner hohen Auflösung ($< 2\text{nm}$) besonders gut als Untersuchungsmethode zur Gewinnung von Informationen über submikroskopische Gefüge, wie z.B. Versetzungen, Verzwillingungen, Entmischungen.

5.1 Grundlagen

In der Lichtmikroskopie wird der Bildkontrast durch unterschiedliche Absorption des Lichtes innerhalb der Probe erzeugt. Die Kontrastentstehung im elektronenmikroskopischen Bild basiert auf der Streuung von Elektronen am Objekt.

Als Abbildungsmöglichkeiten unterscheidet man die Hellfeld- und die Dunkelfeldmethode. Zur Hellfeldabbildung wird nur der nicht abgebeugte Primärstrahl benutzt. Alle abgebeugten Strahlen werden durch die Objektivblende abgefangen. Zur Dunkelfeldabbildung werden die direkten Strahlen durch die Objektivblende abgefangen; es wird also nur die im Objekt entstandene Streustrahlung zur Bilderzeugung verwendet.

Das elektronenmikroskopische Beugungsbild zeigt wie das röntgenographische Beugungsbild Ebenen des reziproken Gitters. Da die Streuung der Elektronen an den Atomkernen und nicht an den Hülle-Elektronen erfolgt, ist die Intensität der Beugungsreflexe ca. 10^6 mal so groß wie bei Röntgenaufnahmen. Deshalb lassen sich Beugungseffekte, die auf Röntgenaufnahmen im Untergrund verschwinden, elektronenmikroskopisch sichtbar machen.

Für die folgenden Untersuchungen stand ein Transmissionselektronenmikroskop EM 400T - (S)TEM - der Fa. Philips zur Verfügung, mit Zusatzdetektoren für den Rastertransmissionselektronenbetrieb und zur Mikroanalyse mit einem angeschlossenen energiedispersiven System der Fa. EDAX.

Die Erzeugung der Elektronen erfolgte mittels Glühemissions-Haarnadelkathoden aus Wolframdraht ($\varnothing \approx 0.1\text{mm}$) bei einer Anregungsspannung von 120 kV. Bei einem Teil der betrachteten Proben handelte es sich um Streupräparate. In der Hauptsache wurden jedoch Dünnschliffe verwendet, die mit Kupfernetzchen als Träger in einer Argon-Ätzanlage der Fa. Edwards auf geeignete Dicken ($< \text{einige tausend \AA}$) gedünnt wurden.

5.2 Entmischungseffekte in natürlichen Feldspäten

Um aus den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der synthetischen Feldspäte Aussagen über die auftretenden Entmischungseffekte machen zu können, wurden zunächst natürliche Feldspäte untersucht. Diese Proben (Mondsteine aus Sri Lanka) wurden mir freundlicherweise von J. MALLEY (Universität Mainz) zur Verfügung gestellt. Der aus Mikrosondenmessungen bestimmte Pauschalchemismus beträgt $\text{Ab}_{4,3}\text{Or}_{5,6}\text{An}_1$ (MALLEY, 1985). Abb. 39 zeigt die Hellfeldaufnahme dieser Probe. Auf der Aufnahme ist deutlich die kryptoperthitische Entmischung zu erkennen, noch hervorgehoben durch die gleichmäßige Streifung der Na-reichen Phase.

Die zugehörige elektronenmikroskopische Beugungsaufnahme der a^*b^* -Ebene zeigt keine Verdopplung der Reflexe entsprechend einer Verzwilligung. Die Reflexe der Na-Phase sind zwar parallel zu b^* gelängt, im vergrößerten Ausschnitt des Beugungsbildes (Abb. 40) wird jedoch deutlich, daß die-

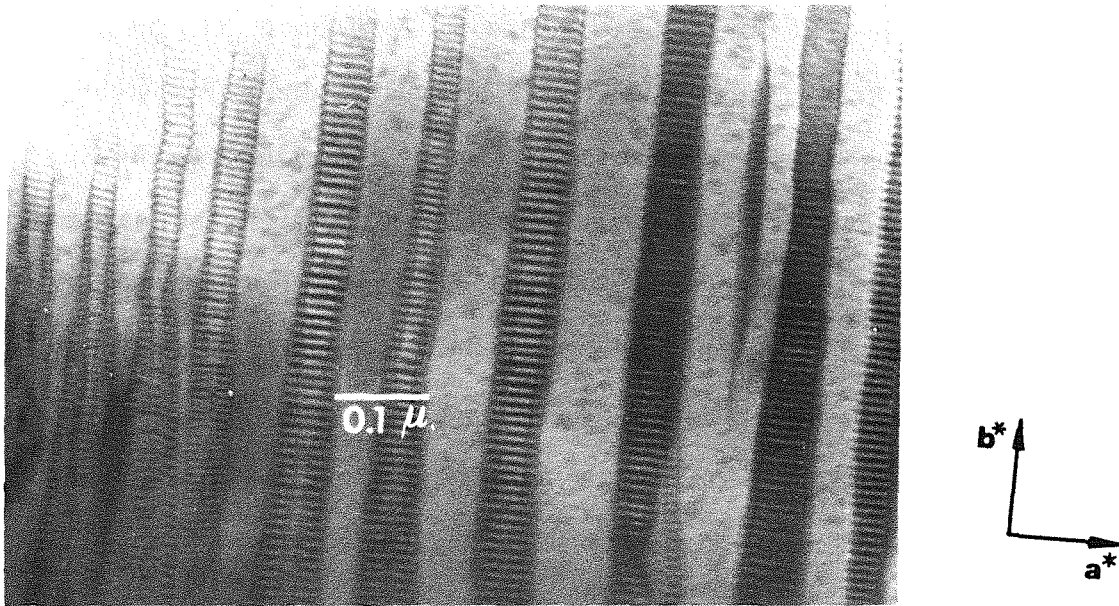


Abb. 39 Hellfeldaufnahme einer tiefblau-schillernden Mondsteinprobe aus Sri Lanka. Pauschalchemismus: $Ab_{4,3}Or_{5,6}An_1$ (MALLEY, 1985)

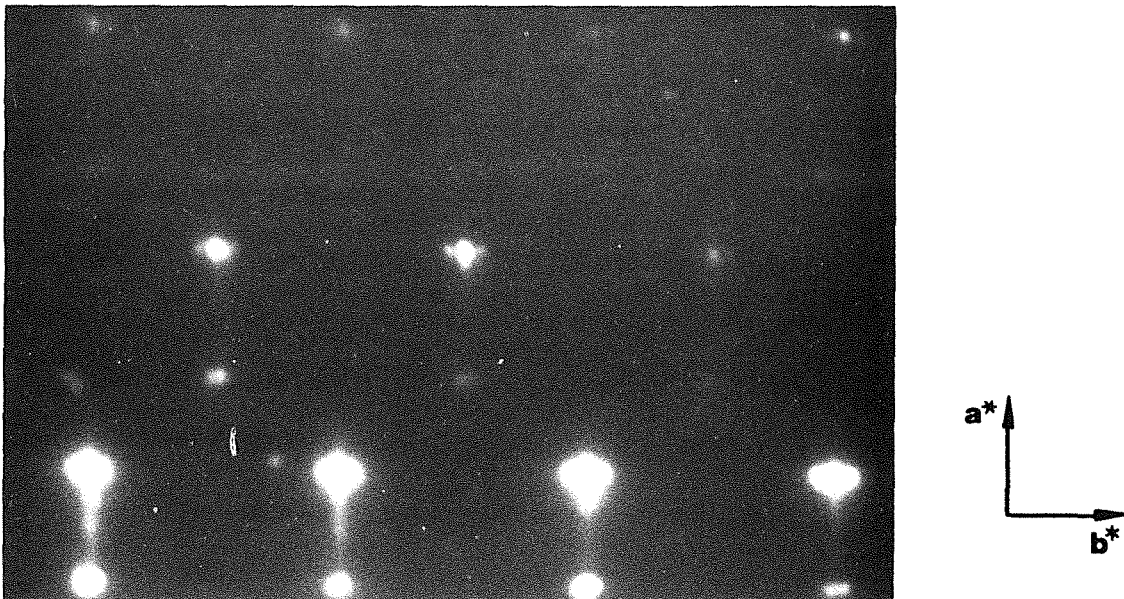


Abb. 40 Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahme der Mondsteinprobe (a^*b^* -Ebene).

se Längung durch ein den Na-Reflex begleitendes Satellitenpaar bedingt ist. Der Abstand der Satellitenreflexe zum Hauptreflex ist für jeden (h00)-Reflex gleich.

Satellitenreflexe entstehen durch jede Art von periodischen Mikrostrukturen. Regelmäßige Entmischungslamellen oder gleichmäßige engständige Verzwilligung, wie im Beispiel der Mondsteine, können zu solchen periodischen Mikrostrukturen führen. Der Abstand der Satelliten zum Hauptreflex ist ein Maß für die Periodenlänge der Mikrostruktur. In diesem Fall beträgt die Periodenlänge $\approx 100\text{\AA}$.

5.3 Verzwilligung und Entmischung im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Alkalifeldspäte $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ zeigen die aus den Precession-Aufnahmen zu erwartenden Orientierungsbeziehungen der Entmischungs- und Zwillingsverhältnisse im Gefügebild.

Die ersten beiden Abbildungen (Abb. 41 und 42) zeigen die Gefügeentwicklung mit der Temperzeit: Zweitägiges Tempern einer Probe mit 35mol% K-Feldspat bei 450°C erzeugt ein feinlamellares Gefüge mit einer Periodenlänge von $\approx 150\text{\AA}$. Die Lamellen waren schwer in Kontrast zu bringen, was für flache chemische Gradienten sprechen kann. Die Lamellenentwicklung ist so regelmäßig, daß im Beugungsbild um die Hauptreflexe Satelliten auftreten (Abb. 41) und zwar senkrecht zur Erstreckungsrichtung der Lamellen. (Die Auswertung der Beugungsaufnahme zeigt, daß die Lamellen nicht $\parallel b$ orientiert sind. Dies steht möglicherweise in Einklang zu

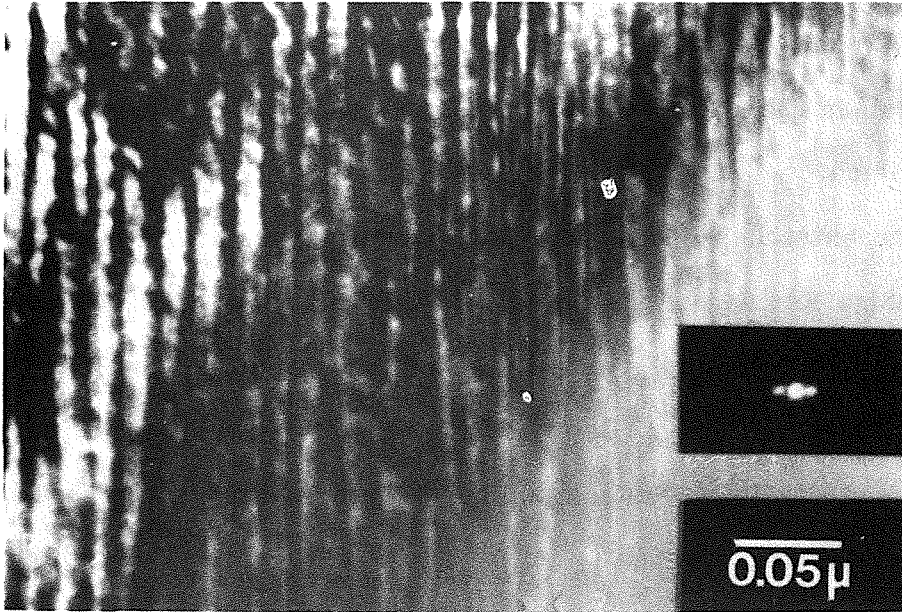


Abb. 41 TEM-Dunkelfeldaufnahme der Probe mit 35mol% K-Feldspat, getempert bei 450°C, 2d. In der zugehörigen Beugungsaufnahme sind die Hauptreflexe von Satelliten begleitet.

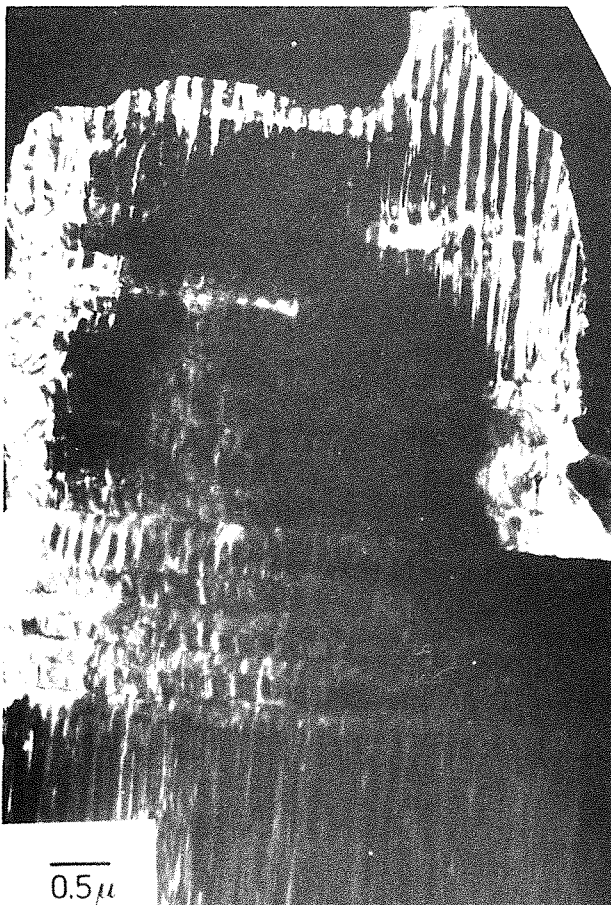


Abb. 42 TEM-Dunkelfeldaufnahme der Probe mit 35mol% K-Feldspat, getempert bei 450°C, 128d.

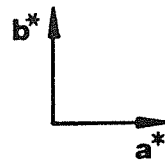


Abb. 45, in der Lamellen sowohl $\parallel b^*$ als auch schief zu b^* auftreten.) Die gleiche Probe liefert nach 128 Tagen Temperzeit scharfe, $\approx 600\text{\AA}$ breite Lamellen (Abb. 42).

Ein und dieselbe Probe kann - besonders in frühen Entmischungsstadien - in unterschiedlichen Bereichen ganz unterschiedliche Gefüge besitzen. Dies zeigen die TEM-Aufnahmen der bei 500°C , 2 Tage getemperten Probe mit 35mol% K-Feldspat, bei der in Pulveraufnahmen zusätzliche $(\bar{2}01)$ -Reflexe gerade sichtbar werden.

In Abb. 43 ist ein noch unentmischter, nur nach Albitgesetz verzwilligter Bereich zu sehen.

In Abb. 44 haben sich relativ breite Entmischungslamellen in unverzwilligten Partien entwickelt. Nur vereinzelt sind Albitzwillingslamellen vorhanden.

In Abb. 45 ist der gesamte erfaßte Ausschnitt nach Albitgesetz verzwilligt. Die einzelnen Zwillingslamellen sind fein entmischt. Die Verwachsungsebene der Entmischungslamellen liegt vorwiegend parallel zu b^* . Es gibt aber auch Bereiche, in denen sie schief zu b^* liegt, und zwar in einer Orientierung, die an die Diagonallasoziation der AlSi_3 -Feldspäte erinnert.

Daß Albit- und Periklinverzwilligung nicht nur in räumlich voneinander getrennten Bereichen auftreten können, zeigt Abb. 46, in der beide Arten der Verzwilligung einander durchdringend vorliegen. Eine Verwechslung

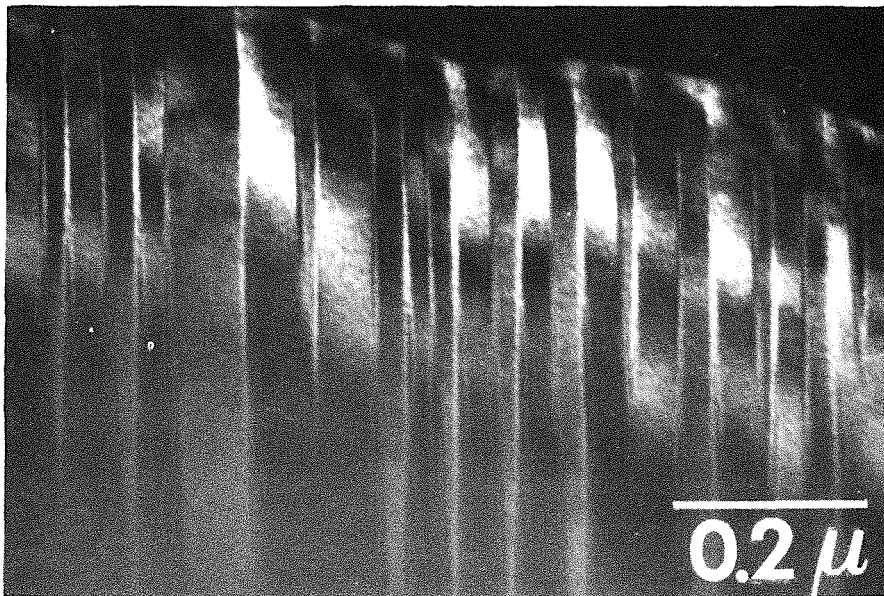


Abb. 43 TEM-Dunkelfeldaufnahme: unentmischter, nach Albitgesetz verzwilligter Bereich der bei 500°C, 2 Tage getemperten Probe mit 35mol% K-Feldspat.

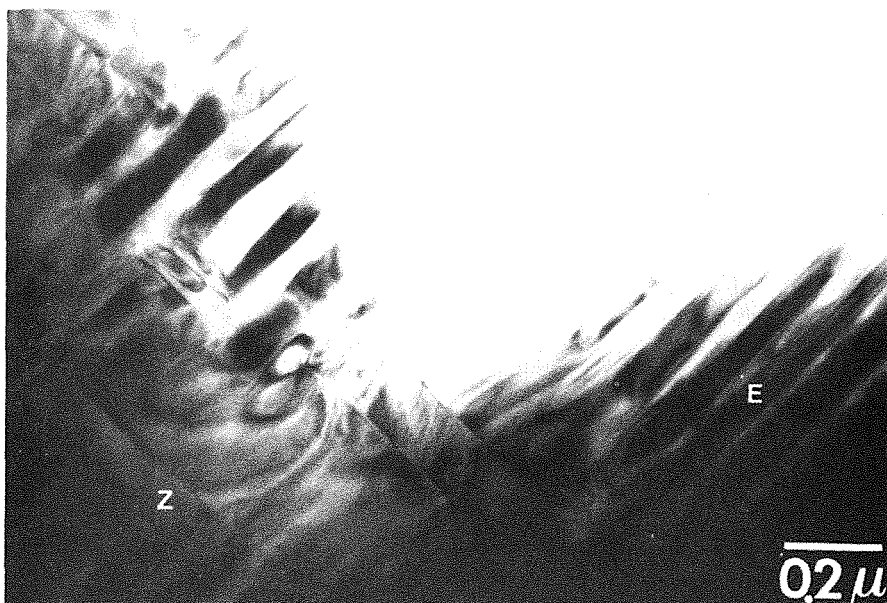


Abb. 44 TEM-Dunkelfeldaufnahme: breite Entmischungslamellen (E) in unverzwilligten Partien; nur vereinzelte Zwillingslamellen (Z) (Probe mit 35mol% K-Feldspat; getempert bei 500°C, 2d).

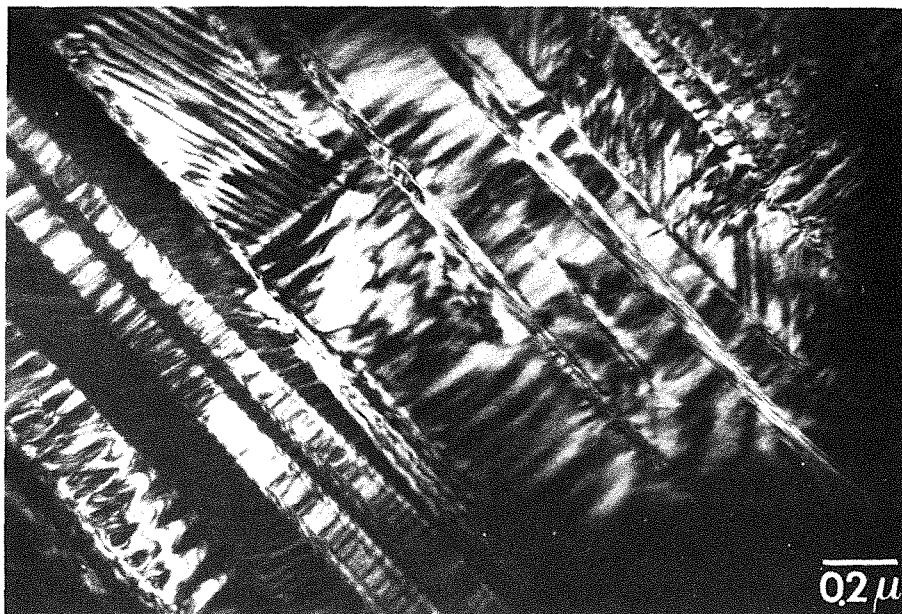


Abb. 45 TEM-Dunkelfeldaufnahme: fein entmischter, nach Albitgesetz verzwilligter Bereich; Verwachsungsebene der Lamellen teilweise $\perp b^*$, teilweise schief zu b^* (Probe mit 35mol% K-Feldspat, getempert bei 500°C, 2d).

der feinen Periklin-Zwillingslamellen mit Entmischung ist ausgeschlossen, da dieses Gefüge der Orientierung einer b^*c^* -Ebene entspricht, wie in Abb. 47, der zugehörigen Beugungsaufnahme deutlich wird. Dies ist keine Ausnahmeerscheinung, sondern konnte im Anfangsstadium des Entmischungsprozesses sehr häufig beobachtet werden. Auslösender Mechanismus für die Entwicklung dieses bisher unbekanntes Gefügebildes scheinen domänenartige chemische Fluktuationen in der b^*c^* -Ebene zu sein. Dieses Phänomen wird in Kap. V.4 im Zusammenhang mit der Interpretation der Beugungsaufnahme näher diskutiert.

Im fortgeschrittenen Stadium der Entmischung findet man häufig Partien in den Kristallkörnern, in denen nur Entmischung, aber keine Verzwill-

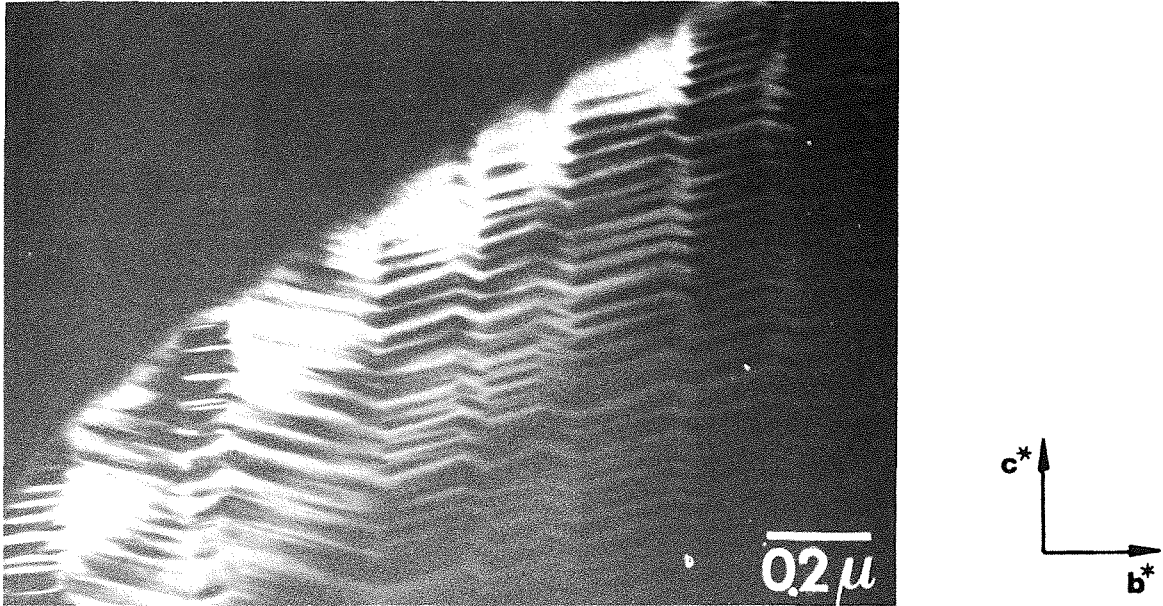


Abb. 46 TEM-Dunkelfeldaufnahme: Bereich mit einander durchdringender Albit- und Periklinverzwillingung (Probe mit 35mol% K-Feldspat; getempert bei 500°C, 2d).

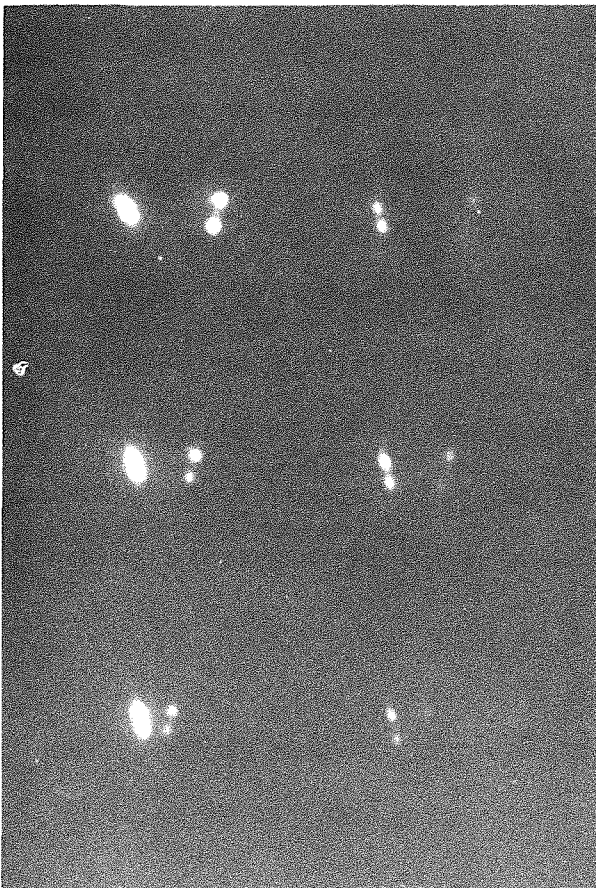


Abb. 47 Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahme zu Abb. 46 (b^*c^* -Ebene; Reflexanordnung in den Quadranten).

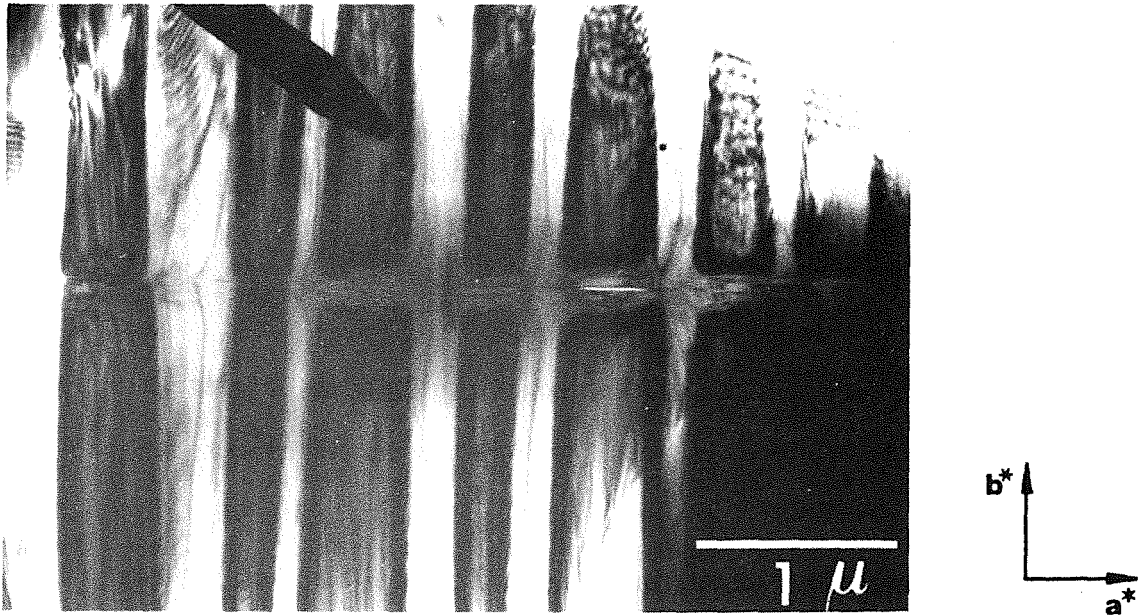


Abb. 48 TEM-Hellfeldaufnahme: Die Entmischungslamellen sind unverzwilligt, triklin und kohärent verwachsen, wie die zugehörige Beugungsaufnahme (Abb. 49) zeigt (Probe mit 35mol% K-Feldspat; getempert bei 600°C, 16d).

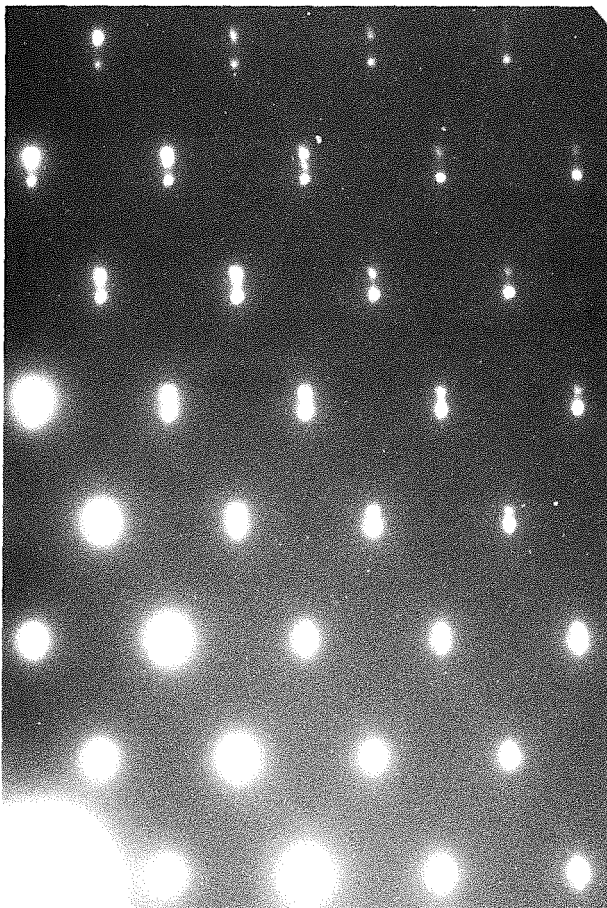


Abb. 49 Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahme zu Abb. 48 (a^*b^* -Ebene).

lingung zu sehen ist (Abb. 48). Die Beugungsaufnahme (Abb. 49) zeigt, daß beide Phasen kohärent verwachsen sind und triklin Symmetrie besitzen.

Alle bisher in elektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellten Entmischungsgefüge bezogen sich auf zweiphasig entmischte Proben.

Die in lichtmikroskopischen Aufnahmen dargestellten Gefüge einphasiger Entmischung konnten in transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, wahrscheinlich aufgrund der Größe der Entmischungskörper, nicht gefunden werden. Vereinzelt Körner dieser Proben zeigten überraschenderweise engständige Entmischungsgefüge, entsprechend der für zweiphasige Entmischung gefundenen. Ein wesentlicher Unterschied bestand jedoch in den zugehörigen Beugungsaufnahmen. Die Reflexe der Na- bzw. K-reich entmischten Phasen liegen in a^*b^* -Aufnahmen in Richtungen senkrecht zu b^* nicht mehr exakt übereinander. Abb. 50 zeigt eine Dunkelfeldaufnahme eines derartigen Bereiches für die Probe mit 35mol% K-Feldspat (800°C, 32 Tage; in Röntgen-Pulveraufnahmen wird die Entmischung gerade sichtbar). Die zugehörige Beugungsaufnahme der a^*b^* -Ebene ist in Abb. 51 wiedergegeben.

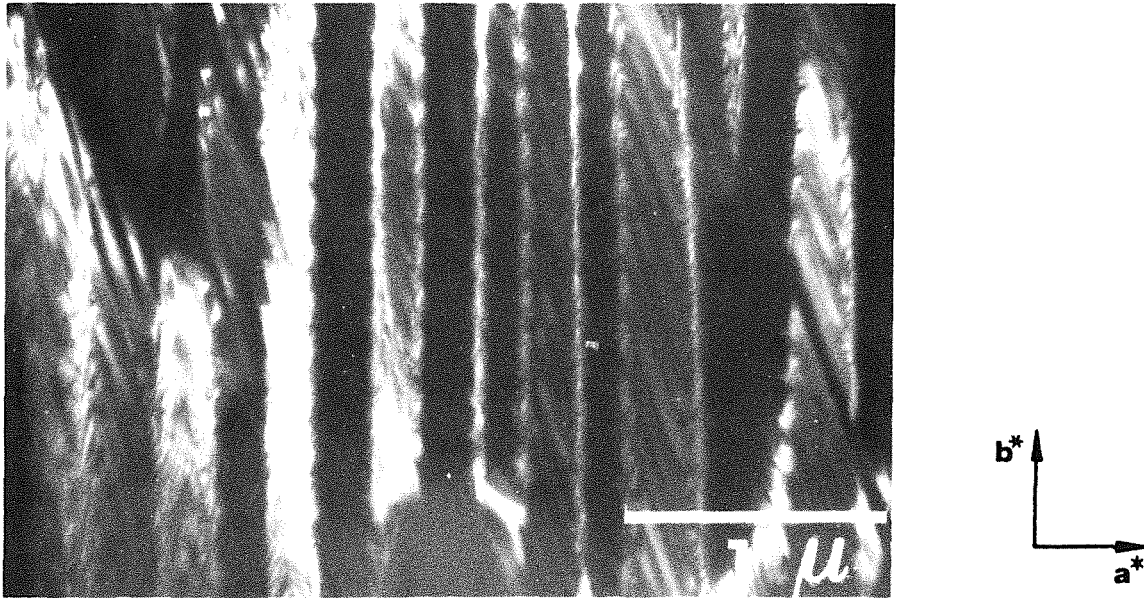


Abb. 50 TEM-Dunkelfeldaufnahme: Bereich mit engständiger Entmischung in einer einphasig entmischten Probe (Probe mit 35mol% K-Feldspat, entmischt bei 800°C, 32d).

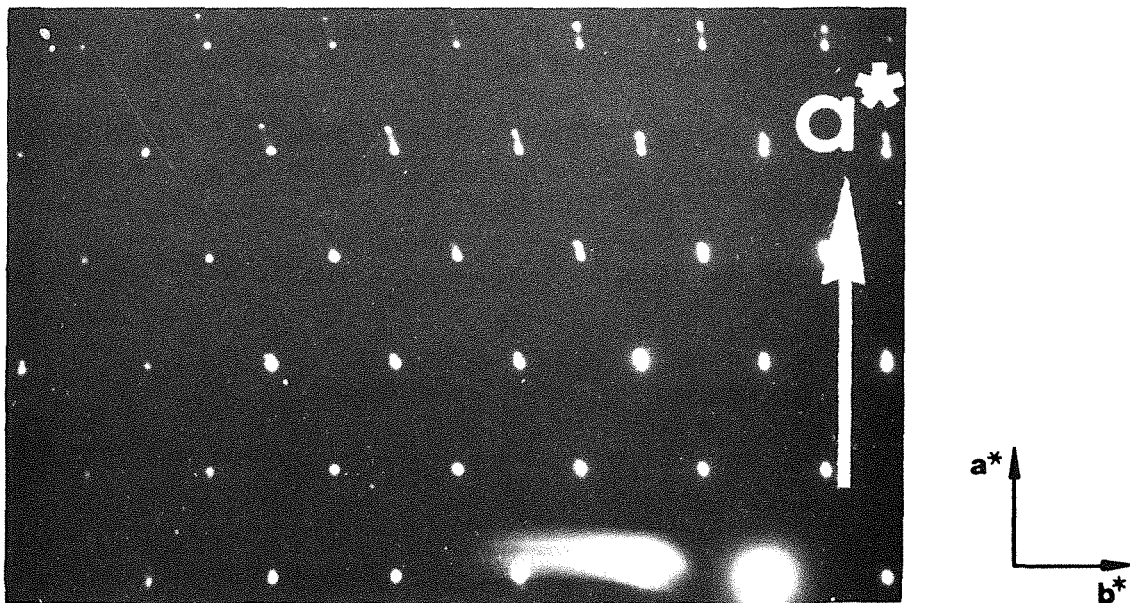


Abb. 51 Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahme zu Abb. 50 (a^*b^* -Ebene).

5.4 Mikroanalyse der Entmischungslamellen

Mit dem energiedispersiven System des benutzten TEM kann eine Mikroereichsanalyse der Entmischungslamellen durchgeführt werden. Um zu verlässlichen Ergebnissen zu kommen, ist es sinnvoll, die Zusammensetzungen der Einzellamellen auf die Pauschalzusammensetzung der Gesamtprobe zu beziehen. Dabei ist eine Aussage über den K-Gehalt von Gesamtprobe und Lamellen nur im Verhältnis zum gemessenen Ge-Gehalt, Ge-K $\alpha_{1,2}$ -Peak normiert auf 100, möglich. Über den Na-Gehalt kann keine Aussage getroffen werden, da sich der Na-K $\alpha_{1,2}$ -Peak und der Ge-L $\alpha_{1,2}$ -Peak teilweise überlagern.

Gemessen wurde eine zweiphasig entmischte Probe der Zusammensetzung Na_{0,65}K_{0,35}[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈], 600°C, 4d.

Messung der Gesamtprobe:

Ge : 23672 Impulse/min $\hat{=}$ 100

K : 1971 Impulse/min $\hat{=}$ 8.33

Punktmessung (\varnothing 50nm) auf Lamelle 1:

Ge : 24580 Impulse/min $\hat{=}$ 100

K : 942 Impulse/min $\hat{=}$ 3.83

Punktmessung (\varnothing 50nm) auf Lamelle 2:

Ge : 21911 Impulse/min $\hat{=}$ 100

K : 3117 Impulse/min $\hat{=}$ 14.23

Die Angabe für die K-Messung der Gesamtprobe (8.33) entspricht dem K-Gehalt der Probe von 35mol%. Hierauf bezogen ergibt sich für die Punktmessung der Lamelle 1 ein K-Gehalt von 16mol% und für die Lamelle 2 ein K-Gehalt von 60mol%.

Die gemessenen Werte entsprechen den wahren Zusammensetzungen der Entmischungslamellen und markieren somit die Lage des kohärenten Solvus bei 600°C. Diese stimmt hervorragend überein mit der später röntgenographisch ermittelten Solvuslage (Kap. V.).

Derartige Messungen sind nicht immer möglich. Sie setzen voraus, daß man die Lamellen in der Orientierung der a^*b^* -Ebene betrachtet, da es sonst zu Überlappungen der einzelnen Lamellen kommt.

In unterhalb 600°C getemperten Proben sind die Entmischungslamellen für Einzelanalysen bereits zu schmal.

Mit Hilfe des Rastertransmissions-Zusatzes ist es möglich, einen bestimmten Bereich der Probe qualitativ auf K-Atome abzutasten und so die Lamellen zu unterscheiden. Abb. 52 zeigt eine K-Verteilungsaufnahme und Abb. 53 die entsprechende Hellfeldaufnahme für die bei 600°C, 16 Tage getemperte Probe mit 35mol% K-Feldspat. Deutlich sind auf der Verteilungsaufnahme die K-reichen Lamellen durch die größere Schwärzung zu erkennen. Analog sind in der Hellfeldaufnahme die dunklen Lamellen der K-reichen Phase und die hellen Lamellen der Na-reichen Phase zuzuordnen.

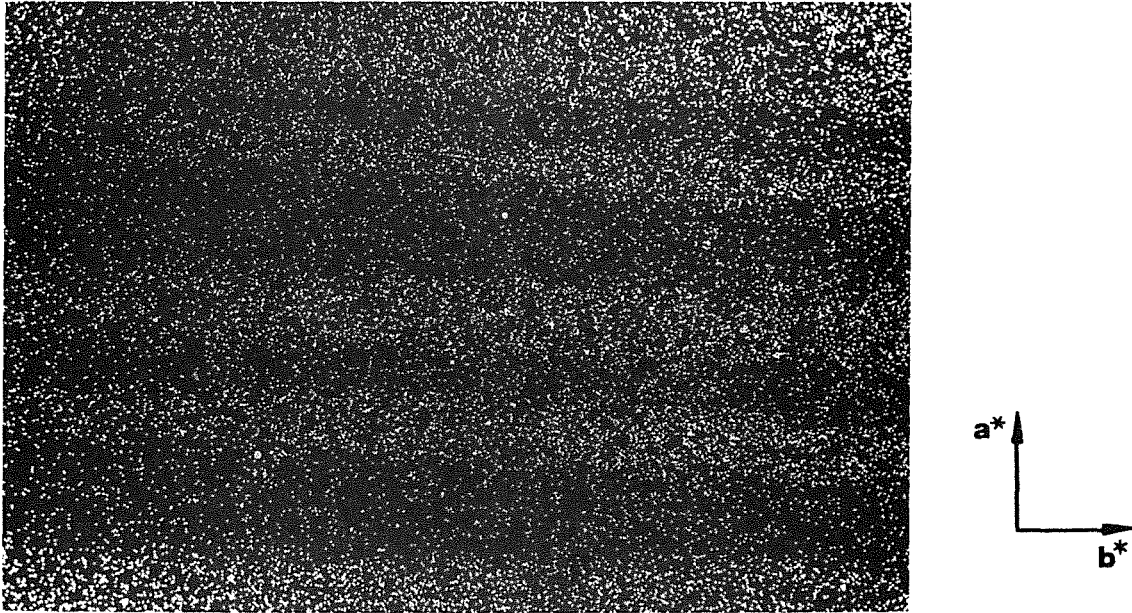


Abb. 52 Elementverteilungsaufnahme für Kalium (identischer Bereich aus Abb. 53).



Abb. 53 Rastertransmissionselektronenmikroskopische Hellfeld-Aufnahme (Probe mit 35mol% K-Feldspat, entmischt bei 600°C , 4d) (1 Teilstrich $\approx 0,5\mu\text{m}$).

V. BESTIMMUNG DER LAGE DES KOHÄRENTEN SOLVUS

1. Bestimmung der Lage des *scheinbaren* kohärenten Solvus aus den $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen der zweiphasig entmischten Proben

In Abb. 54 sind - analog zu Abb. 17 - sämtliche zur Entmischung eingesetzten Proben eingetragen. Der Bereich der zweiphasig entmischten Proben ist auf das Zentrum beschränkt und ist vom Bereich der einphasig entmischten Proben klar abgetrennt, ohne daß eine merkliche gegenseitige Durchdringung erkennbar wäre. Mit licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist gezeigt worden, daß das Gefügebild der zweiphasigen Entmischung aus feinen, dicht liegenden und lang aushaltenden Lamellen besteht, im Gegensatz zum Bild der einphasigen Entmischung, bei der breite, weitständige und linsenförmige Entmischungskörper auftreten. Mit Einkristallaufnahmen ist die Kohärenz der Lamellen im Zweiphasen-Fall nachgewiesen worden. Die Kombination der Befunde zum Bild eines *kohärenten, zweiphasig-lamellaren Zerfalls im Zentrum des Solvusbereichs* ist ein weiterer Hinweis auf die wiederholt geäußerte Vermutung, daß es sich hierbei um spinodale Entmischung handelt. Wenn dies so ist, müssen die Zusammensetzungen der Lamellen den kohärenten Solvus definieren, was im folgenden gezeigt werden soll.

Für jede Temperserie (Tab. 3, Kap. C.IV.) wurden daher die Lagen der $(\bar{2}01)$ -Reflexe auf den Röntgen-Pulveraufnahmen gemessen und gegen die Temperatur aufgetragen. Abb. 55a-g zeigt für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ - stellvertretend für alle anderen zweiphasig entmischten Probenserien (s. Anhang I.) - die zeitliche Entwicklung und

Lage der $(\bar{2}01)$ -Linien.

Man sieht zunächst, daß mit sinkender Temperatur die Abstände der Reflexe der Na- und K-Phase zum Matrixreflex zunehmen. Dies entspricht einfach einem mit sinkender Temperatur breiter werdenden Solvus. Die Reflexe der Na- und K-Phase liegen nicht symmetrisch zum Matrixreflex und ändern ihre Lage nicht während des beobachtbaren Teils des Entmischungsprozesses. Beides würde man idealerweise zu Beginn eines spinodalen Zerfalls erwarten. Offenbar zeichnen die Pulveraufnahmen erst das Stadium auf, bei dem die Lamellenzusammensetzungen den kohärenten Solvus erreicht haben und dann ihren Chemismus nicht mehr ändern und Reflexe liefern, die asymmetrisch zum Matrixreflex liegen.

In einem Fall ist es jedoch gelungen, das spinodale Stadium anhand schwacher, diffuser Reflexe, die symmetrisch zum Matrixreflex liegen, also Satellitenreflexe darstellen, aufzuzeichnen, nämlich im Fall der Temperreihe bei 450°C (Abb. 55e).

Entsprechende Beobachtungen wurden auch für eine Temperserie im AlSi_3 -System mit gleichem Na:K-Verhältnis bei 600°C gemacht (Abb. 55h).

Ausgangssubstanz für diese Temperreihe war ein pulverförmiges mechanisches Gemenge aus Tief-Mikroclin und Tief-Albit, das unter 1kbar Druck zu einer Tablette gepreßt und bei 900°C , 40h und 1000°C , 20h homogenisiert worden war.

Es ist anzunehmen, daß bei Temperaturen oberhalb 450°C bei den Ge-Feldspäten das Fluktuationsstadium zwar ebenfalls vorhanden ist, aber einen bedeutend kürzeren Zeitraum einnimmt und mit den Röntgen-Pulveraufnahmen nicht mehr erfaßt werden kann. Einen Hinweis auf dieses Stadium liefert aber die Beobachtung, daß in der Pulveraufnahme Veränderungen, wie Abschwächungen und Diffusitäten der Reflexlinien, bereits zu sehen sind,

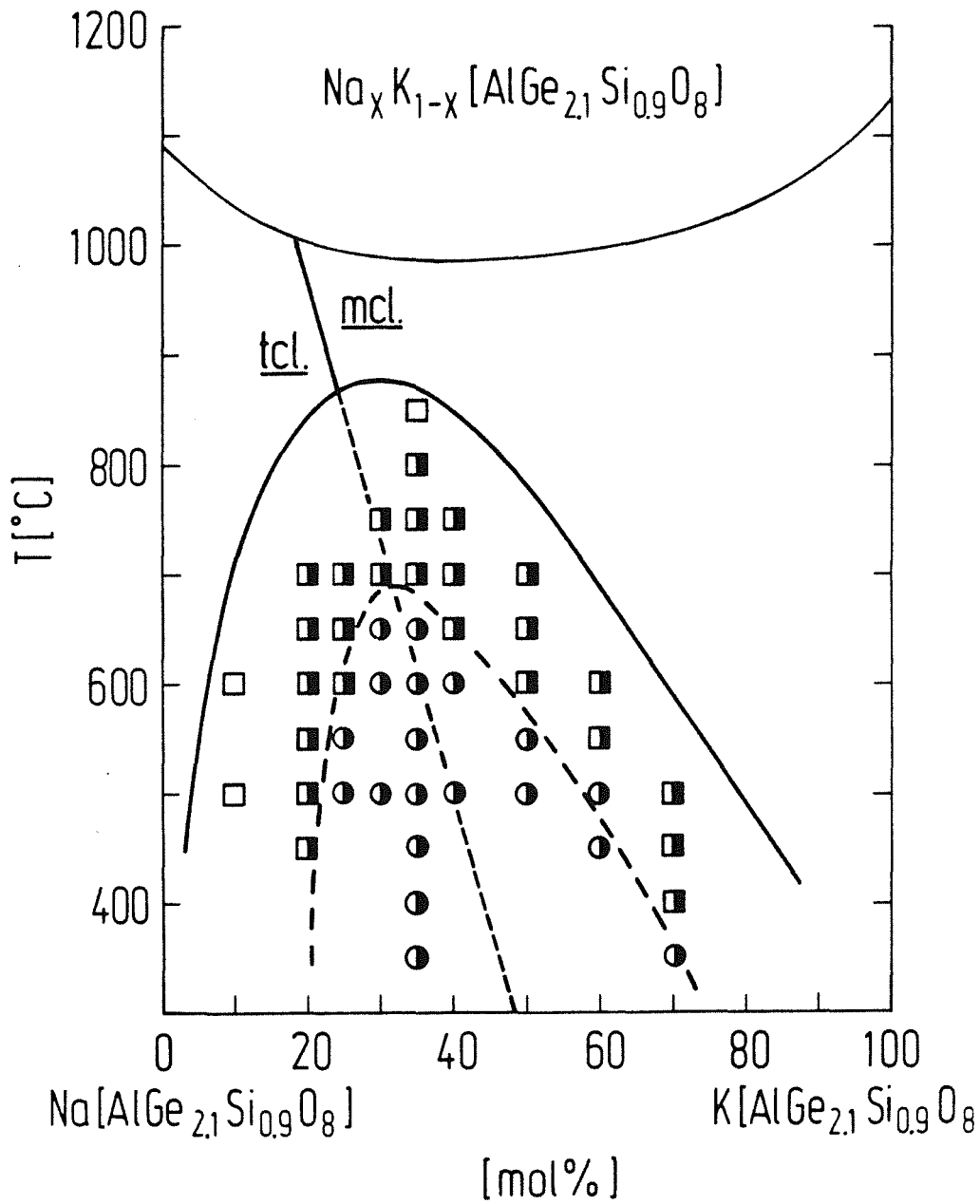
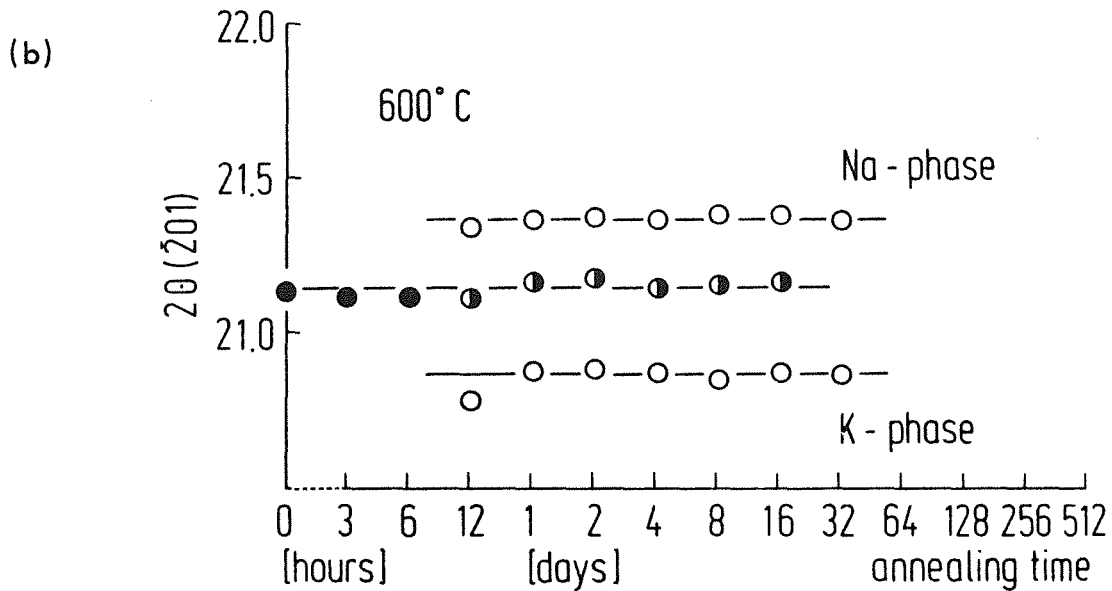
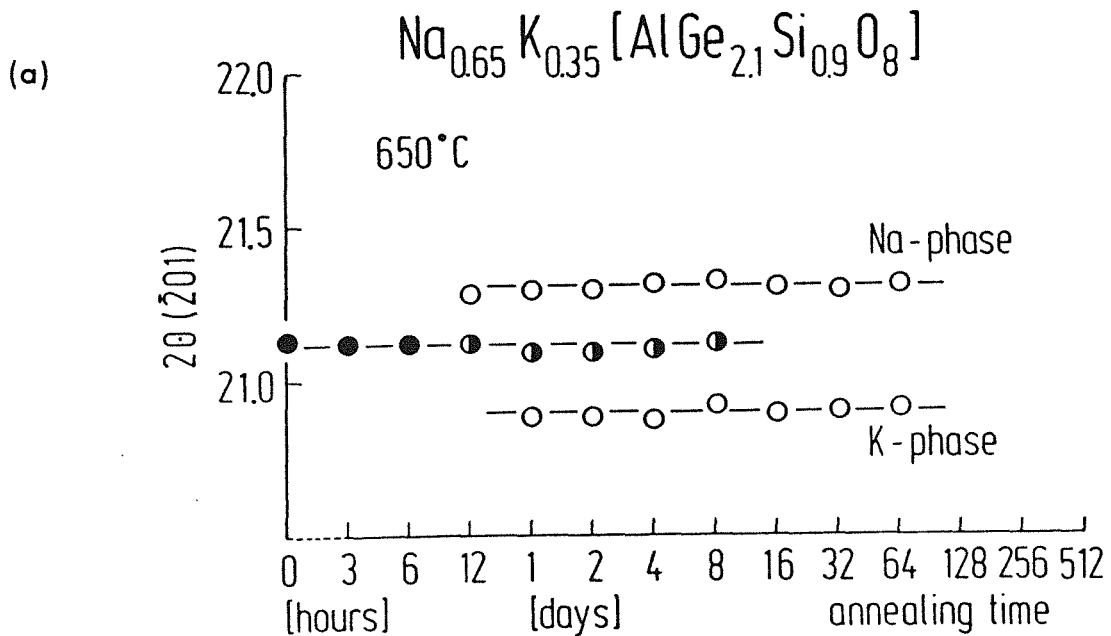
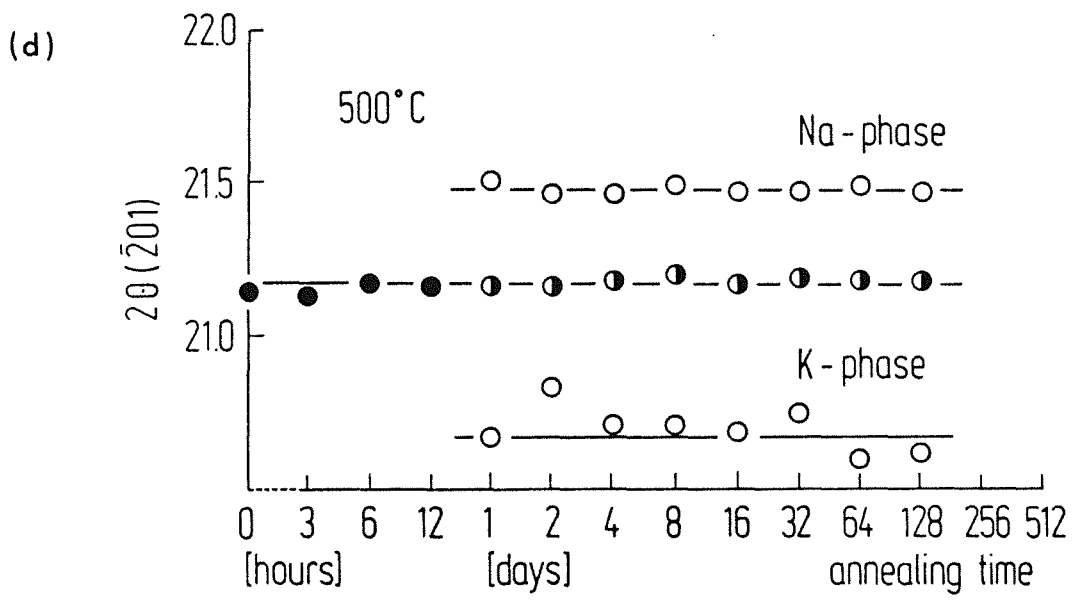
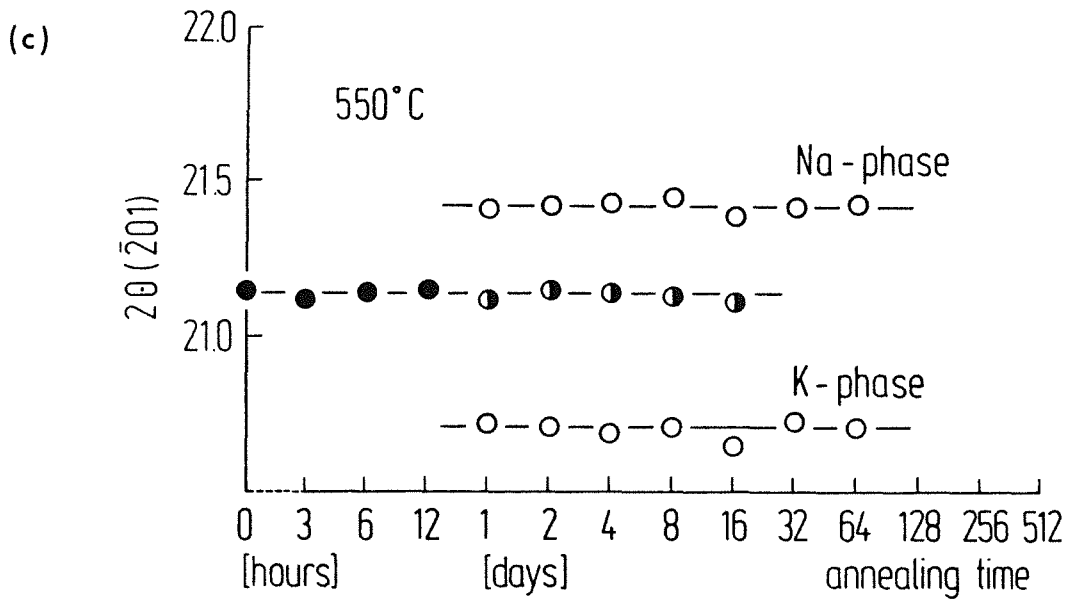
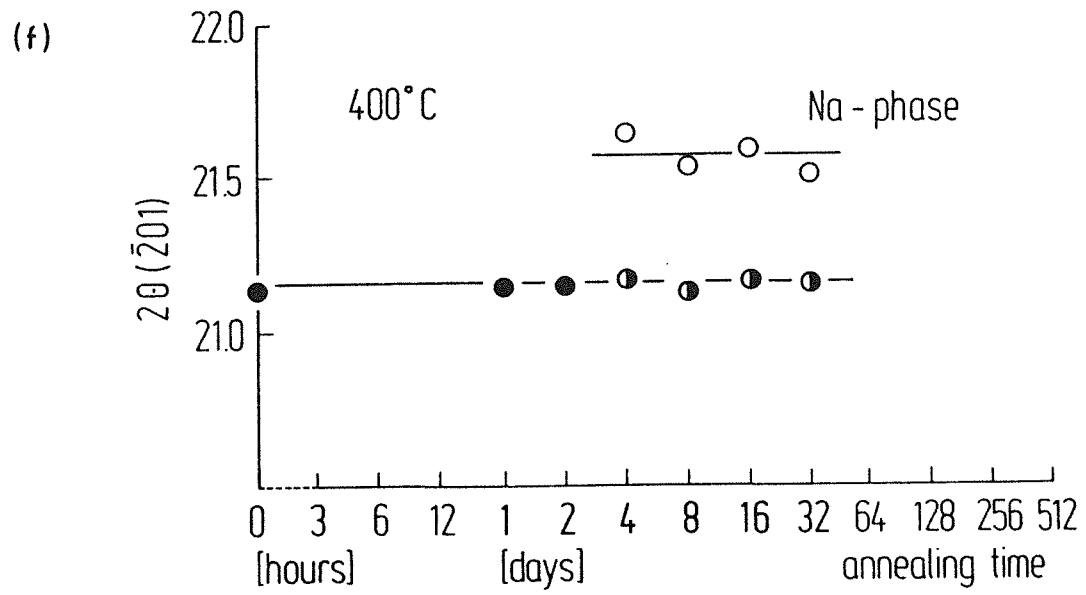
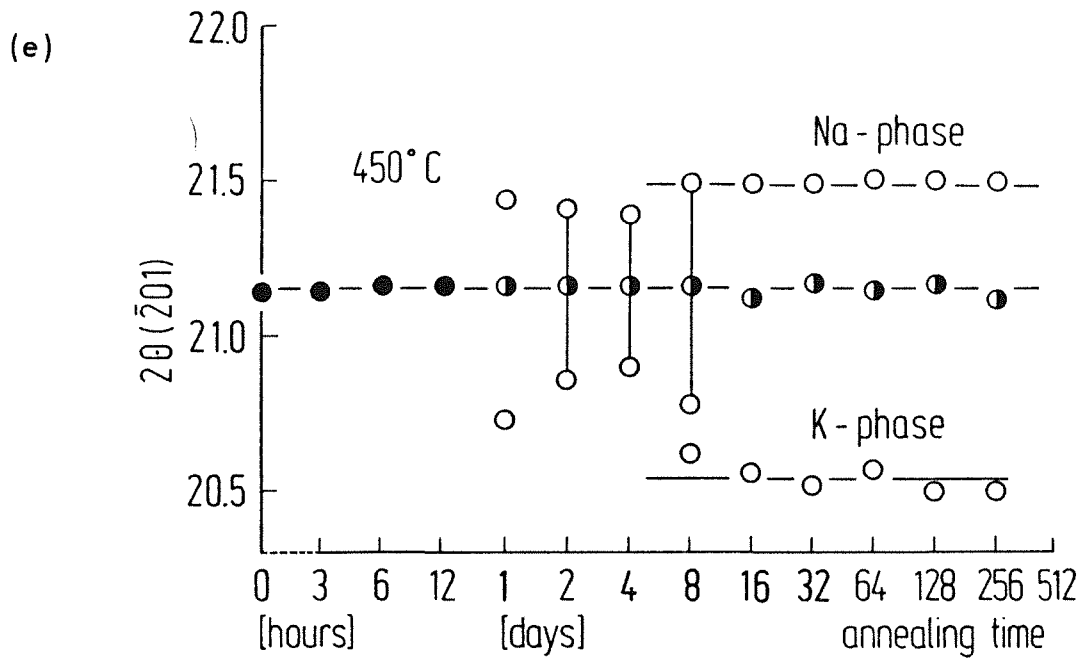


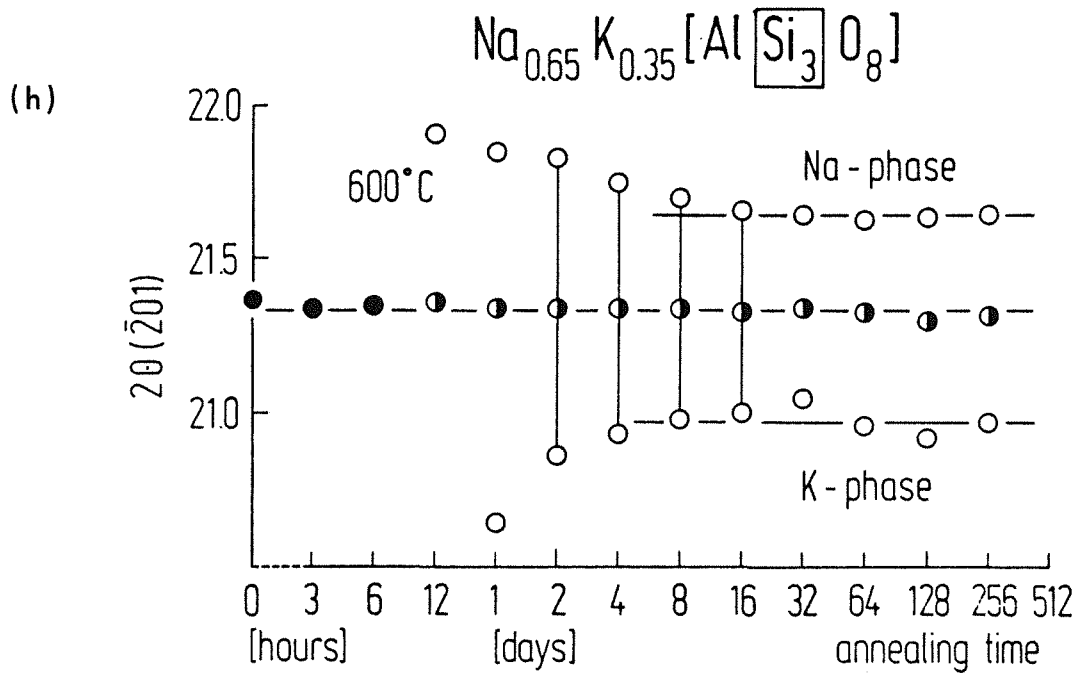
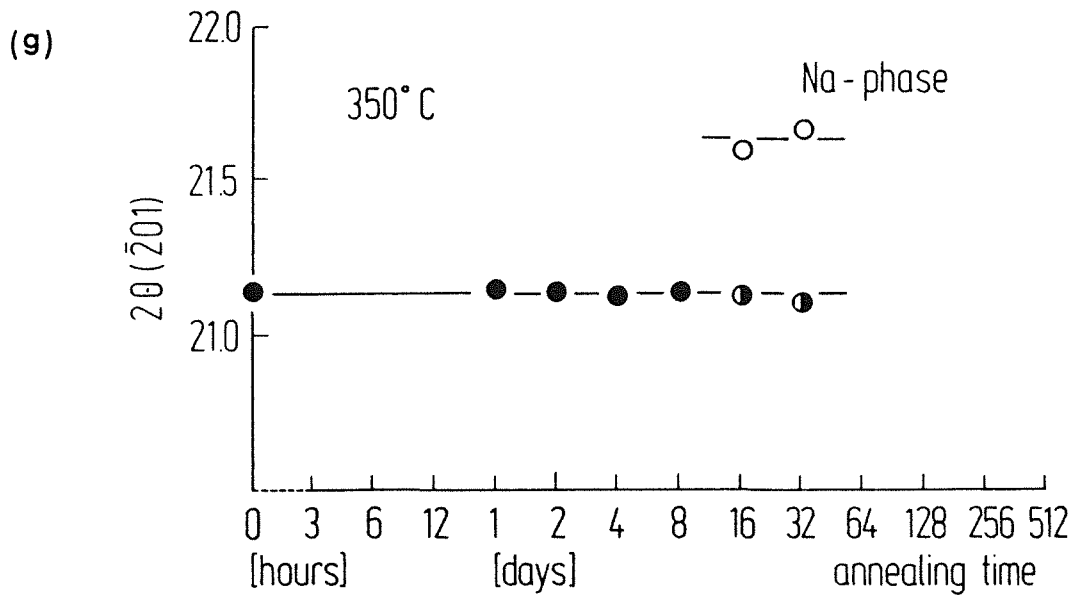
Abb. 54 Solvusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$:
 Gesamtheit der zur Entmischung eingesetzten Proben
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Quadrate : keine Entmischung während der Temperaturzeit
 Durchgezogene Kurve : inkohärenter Solvus
 Gestrichelte Kurve : kohärente Spinode.

Abb. 55 Diagramm zur Bestimmung der Zusammensetzung der Entmischungsprodukte zweiphasig entmischter Proben aus den Lagen der (201)-Linien in Röntgen-Pulveraufnahmen. Tempererserien der Ausgangssubstanz $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ bei (a) 650°C , (b) 600°C , (c) 550°C , (d) 500°C , (e) 450°C , (f) 400°C und (g) 350°C und der Ausgangssubstanz $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (h) 600°C .
 Volle Kreise : unentmischte Ausgangssubstanz
 Halbvolle Kreise : teilweise entmischte Ausgangssubstanz
 Offene Kreise : entmischte Phasen









bevor die $(\bar{2}01)$ -Linien der Entmischungskörper auftreten. Bei 400°C und 350°C konnten wohl deshalb keine Satellitenreflexe mehr gemessen werden, weil bei diesen, für die Entmischung schon sehr niedrigen Temperaturen, die $(\bar{2}01)$ -Reflexe allgemein breit und diffus waren. Bei 350°C war die $(\bar{2}01)$ -Linie der K-reichen Phase sogar so schwach, daß sie zwar mit bloßem Auge gerade zu erkennen, in der Vergrößerung des Ablesegerätes aber nicht mehr vom Filmuntergrund zu trennen war (Abb. 55f,g).

Abbildung 56 zeigt ein Phasendiagramm mit ausschließlich zweiphasig kohärent entmischten Proben, eingezeichnet als halbvolle Kreise im Zentrum. Bestimmt man nun für die Entmischungsprodukte dieser Proben aus den gemittelten $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen die entsprechenden Zusammensetzungen mit Hilfe des Eichdiagramms (Abb. 10), so resultiert daraus die gepunktete Kurve. Die offenen Kreise entsprechen den Zusammensetzungen der aus den Proben mit 35mol% K-Feldspat entmischten Phasen. Die horizontalen Balken umfassen die Zusammensetzungen aus den übrigen Proben.

Werden unterhalb eines kohärenten Solvus Entmischungsexperimente durchgeführt, so sind die miteinander verwachsenen Phasen elastisch verspannt, und man erhält aus ihrer Gittermetrik nur scheinbare Zusammensetzungen. Im Fall der Alkalifeldspäte erscheint die K-reiche Phase zu K-reich und die Na-reiche Phase zu Na-reich. Dies ist eine Folge der kohärenten Verwachsung $\approx \parallel (100)$, die bedingt, daß sich die Netzebenenabstände der Na-reichen Phase senkrecht zur a^* -Achse verkürzen, verglichen mit dem beanspruchten Zustand gleicher Zusammensetzung. Daher wird die Lage des $(\bar{2}01)$ -Reflexes zu größeren 2θ -Winkeln verschoben, von denen ein K-Gehalt hergeleitet wird, der kleiner ist als der wahre.

Das Gegenteil gilt für die K-reichen Lamellen. Aus Pulveraufnahmen lassen sich für kohärent verwachsene Phasen nur metrikabhängige, also scheinbare Zusammensetzungen ermitteln. Die bloße Existenz dieses *scheinbaren* kohärenten Solvus ist ein weiterer Beweis dafür, daß die entmischten Phasen tatsächlich kohärent miteinander verwachsen sind. Wären sie es nicht, lägen die Zusammensetzungen der entmischten Phase auf dem inkohärenten Solvus.

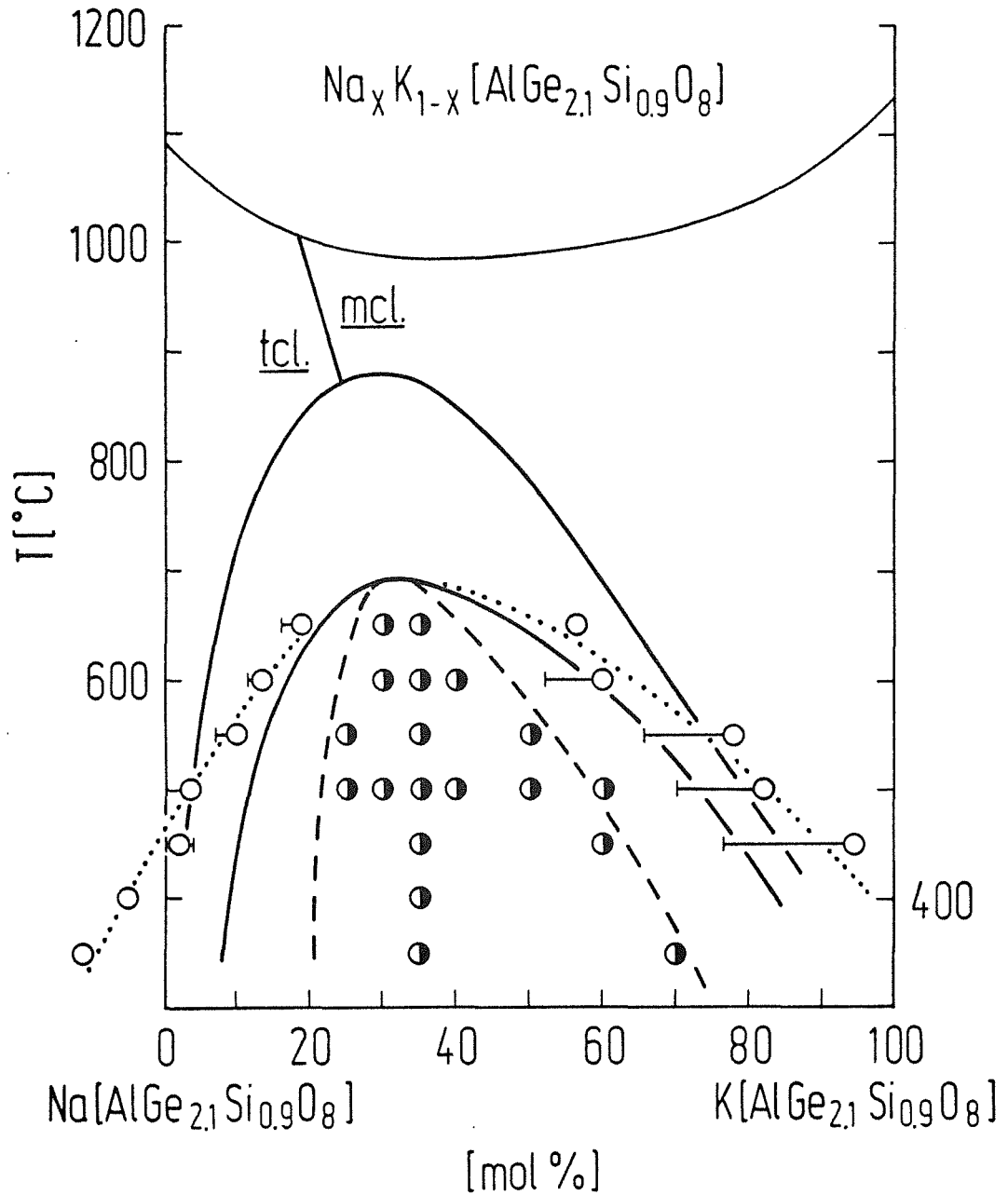


Abb. 56 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$

Halbvolle Kreise : Proben, die bei der Entmischung in zwei Phasen zerfallen

Offene Kreise : scheinbare Zusammensetzung der Entmischungsprodukte von Proben der Ausgangszusammensetzung mit 35mol% K-Feldspat

Gepunktete Kurve : *scheinbarer* kohärenter Solvus

Gestrichelte Kurve : kohärente Spinode

2. Bestimmung des *wahren* kohärenten Solvus

2.1 Korrektur des *scheinbaren* kohärenten Solvus nach der Methode von YUND und TULLIS (1983)

Kohärent entmischte Lamellen in synthetischen AlSi_3 -Feldspäten sind so schmal, daß es mit herkömmlichen Methoden nicht möglich ist, ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Eine Lösung dieses Problems bietet die Herleitung der wahren Zusammensetzungen aus Röntgen-Untersuchungen. Auf der Grundlage der Berechnung der elastischen Beanspruchung in verschiedenen Raumrichtungen in Alkalifeldspäten (ROBIN, 1974 und TULLIS, 1975) haben YUND und TULLIS (1983) die Auswirkungen der kohärenten Beanspruchung auf die Gittermetrik der Kryptoperthite als Funktion der Zellparameter, der elastischen Konstanten und der Orientierung der Lamellen untersucht und berechnet. Grundlage für die Berechnung ist die Annahme homogener Beanspruchung der Lamellen, was aufgrund fehlenden *Strain*-Kontrastes in TEM-Aufnahmen und scharfer Reflexe in Röntgen- und Elektronen-Beugungsbildern gerechtfertigt ist. Als Basisdaten für die Berechnung wählten sie: (1) die von ORVILLE (1967) bestimmten Raumtemperatur-Gitterkonstanten der Sanidin-Hochalbit-Serie, (2) die für die Kryptoperthite typische Orientierung der Lamellengrenzfläche mit (601) und (3) dem Beispiel von ROBIN (1974) folgend die von RYZHOVA und ALEKSANDROV (1965) bestimmten elastischen Konstanten eines monoklinen Alkalifeldspats der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Aus den Berechnungen von YUND und TULLIS (1983) für verschiedene Ausgangszusammensetzungen und dem Vergleich mit Ergebnissen von TULLIS (1975) sowie SIPLING und YUND (1976) resultiert ein Eichdiagramm der $d(201)$ -Werte als

Funktion der Zusammensetzung (Abb. 57), mit dem sich direkt die gemessenen scheinbaren Zusammensetzungen entmischter Phasen korrigieren lassen. Dieses Eichdiagramm ist zwar nur für kohärent entmischte AlSi_3 -Feldspäte gültig, soll aber als - wenn auch grobe, so doch qualitativ richtige - Näherung auf die hier zu korrigierenden scheinbaren Zusammensetzungen der kohärent entmischten $\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ -Feldspäte angewendet werden. Es resultiert in Abb. 58 die gepunktete, innen liegende Kurve, die näherungsweise dem wahren kohärenten Solvus entspricht.

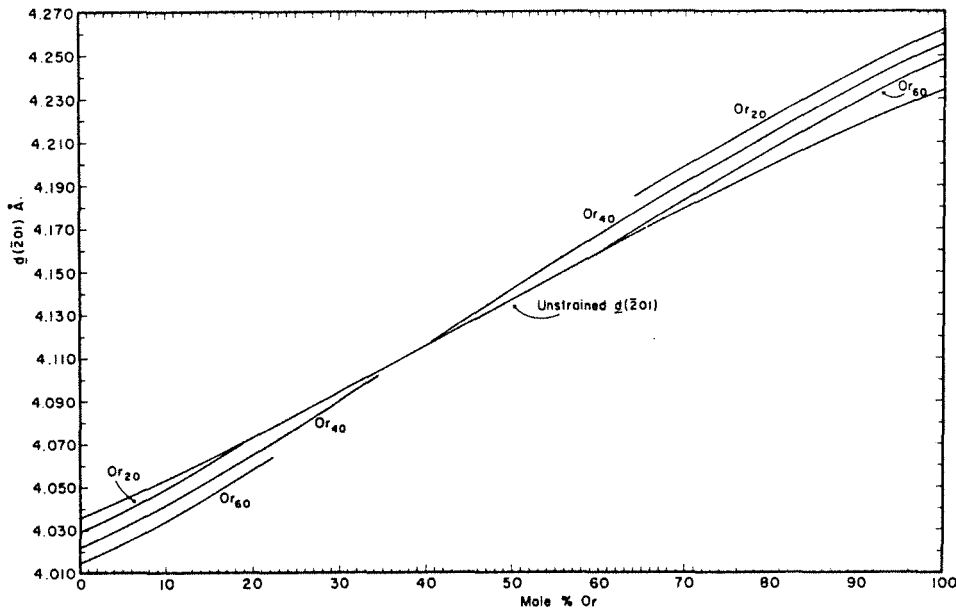


Abb. 57 Eichdiagramm der verzerrten und unverzerrten $d(201)$ -Werte als Funktion der Alkalifeldspat-Zusammensetzung (YUND und TULLIS, 1983). Die Kurve der unverzerrten Werte ist für Einzelphasen oder vollständig inkohärente Perthite (ORVILLE, 1967). Die durch Kohärenz auftretenden verzerrten $d(201)$ -Werte sind für drei kryptoperthitische Ausgangszusammensetzungen dargestellt. Anwendung: Für eine gegebene Ausgangszusammensetzung trägt man den Schnittpunkt der zwei gemessenen, verzerrten $d(201)$ -Werte mit der Kurve dieser Ausgangszusammensetzung ein und erhält so die korrigierten Zusammensetzungen der entmischten Phasen (die Kurve der unverzerrten Werte entspricht den erscheinenden, also unkorrigierten Zusammensetzungen).

In Form und Lage wird der so korrigierte kohärente Solvus vom *scheinbaren* kohärenten Solvus bestimmt, der bei tiefen Temperaturen sogar außerhalb des Phasendiagramms liegt. Dementsprechend verläuft die kohärente Binode ebenfalls zu stark nach außen. Verglichen mit dem inkohärenten Solvus erwartet man mit sinkender Temperatur eher eine zunehmende Parallelisierung der beiden Solvi. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Korrektur von YUND und TULLIS (1983) etwas zu gering ausfällt, denn der prozentuale Unterschied zwischen den b- und c-Gitterkonstanten in $\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ -Feldspäten ist um den Faktor 1.5 größer als in AlSi_3 -Feldspäten. In diesen ist deshalb die metrische Verzerrung in der Verwachsungsebene $\approx (100)$ geringer, und damit fällt auch die notwendige Korrektur kleiner aus.

2.2 Berechnung des kohärenten Solvus aus der Lage der Spinode

In Abb. 54 ist die Grenzkurve zwischen ein- und zweiphasiger Entmischung als kohärente Spinode interpretiert worden. Wenn dies zutrifft, muß die Binode, die dieser Spinode zugeordnet ist, mit der nach YUND und TULLIS (1983) korrigierten Binode näherungsweise zusammenfallen, und zwar sollte sie innerhalb dieser Binode liegen, da die Korrektur wahrscheinlich zu gering ausfällt.

Binode und Spinode stehen in einer festen Beziehung zueinander. Diese läßt sich angeben, wenn man für die freie Exzeßenthalpie einen modellartigen Verlauf (THOMPSON & WALDBAUM, 1969) annimmt und die Parameter des Modells entweder aus den spinodalen oder aus den binodalen Zusam-

mensetzungen berechnet (s. Diskussion, Kap.D.). Das Rechenprogramm von KAIPING (1986) erlaubt es, nicht nur aus binodalen koexistierenden Zusammensetzungen, sondern ebenso aus der Lage der Spinode den Solvusverlauf für Binode und Spinode zu berechnen. Bestimmt man nun aus der angenommenen Lage der Spinode den Verlauf der kohärenten Binode bei verschiedenen Temperaturen (angegeben durch nach außen weisende Pfeile in Abb. 58), so resultiert der innere durchgezeichnete Solvus. Die große Anzahl der Temperversuche legt die Kurve der Spinode in engen Grenzen fest (Abb. 54), so daß der Fehler in der Berechnung der Binode klein sein sollte. Die kritische Temperatur des kohärenten Solvus beträgt 690°C , die kritische Zusammensetzung $31.7\text{mol\% K-Feldspat}$. Die berechnete Binode entspricht in Form und Lage den experimentell ermittelten Daten besser als die nach der Methode von YUND und TULLIS (1983) korrigierte, wie erwartet worden war. Damit ist auch die Annahme, daß die Grenzkurve zwischen ein- und zweiphasiger Entmischung in Abb. 54 die kohärente Spinode darstellt, bestätigt.

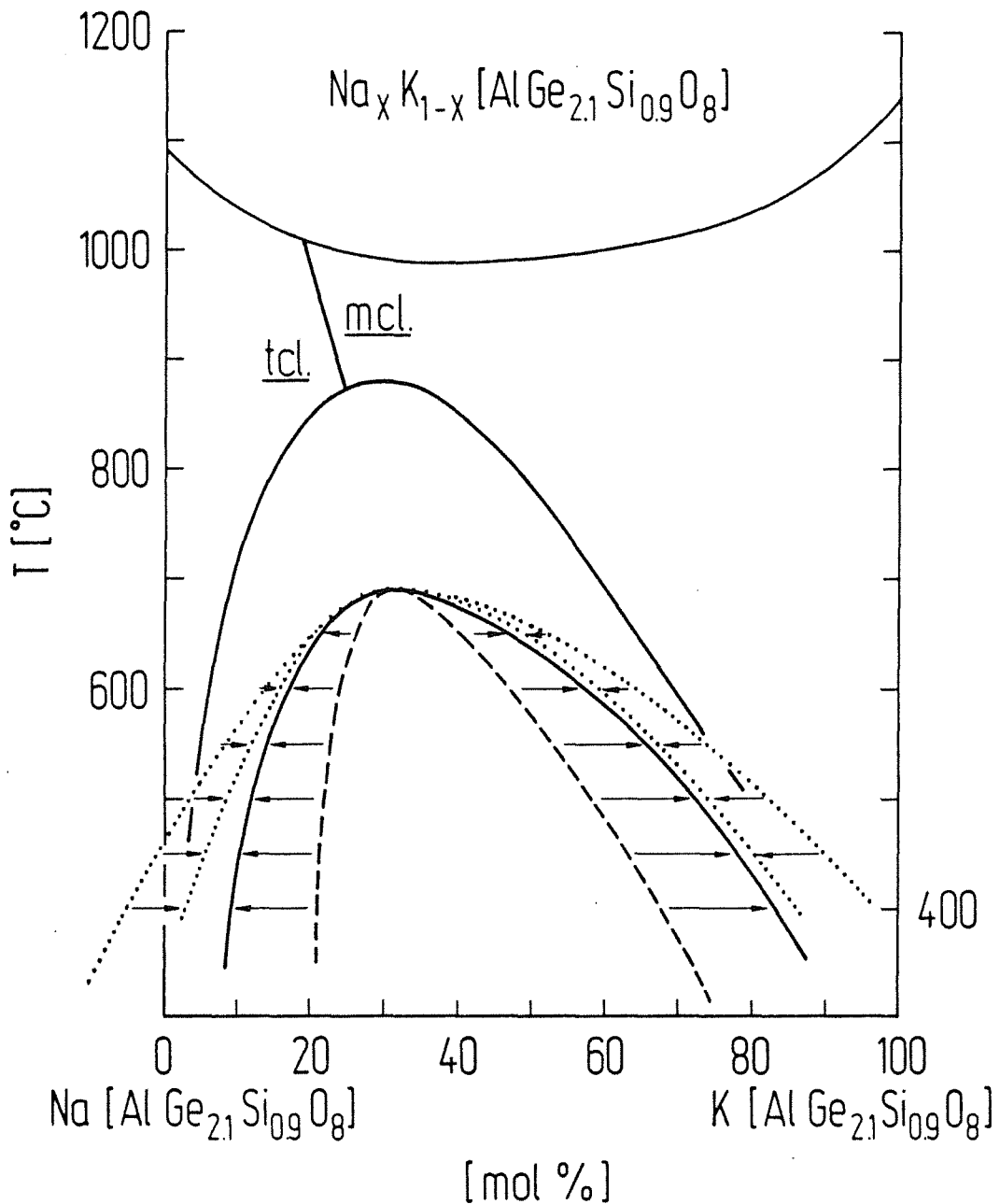


Abb. 58 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Bestimmung des *wahren* kohärenten Solvus.
 Äußere durchgezogene Kurve: inkohärenter Solvus
 äußere gepunktete Kurve : scheinbare, kohärente Binode
 innere gepunktete Kurve : kohärente Binode (Korrektur nach YUND und TULLIS, 1983)
 gestrichelte Kurve : angenommene Lage der kohärenten Spinode
 innere durchgezogene Kurve : kohärente Binode
 Pfeile : Richtung der Korrektur

3. Auswertung der $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen einphasig entmischter Proben

3.1 Entmischung oberhalb des kohärenten Solvus

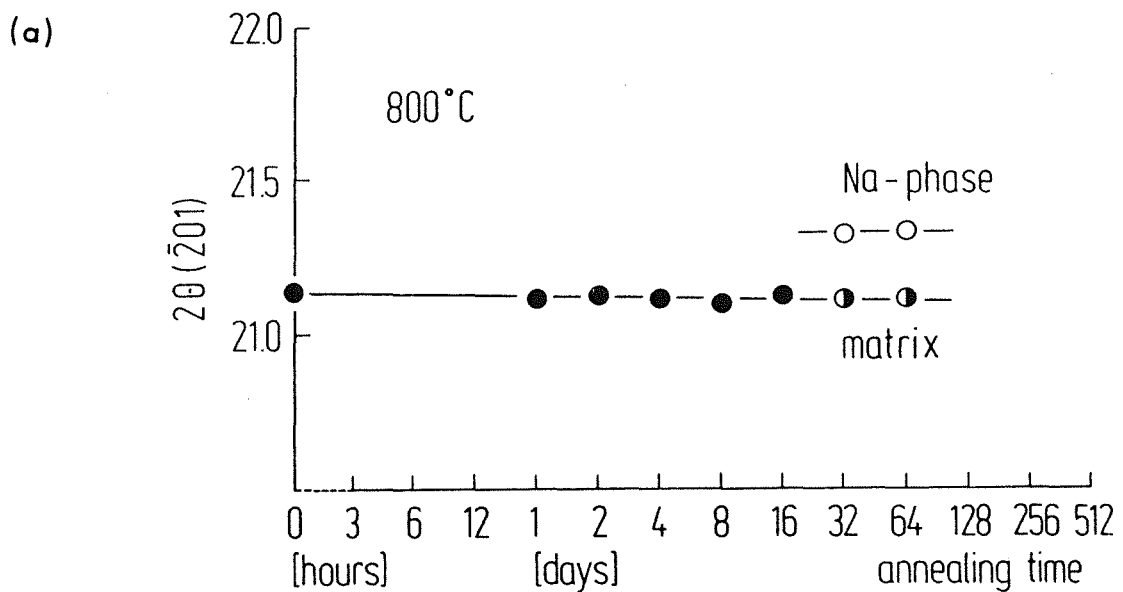
Entsprechend Abb. 55 a-g für zweiphasige Entmischung bei Temperaturen $\leq 650^{\circ}\text{C}$ zeigt Abb. 59a-c für Temperaturen $\geq 700^{\circ}\text{C}$ die Abhängigkeit der $(\bar{2}01)$ -Reflexlagen von der Temperzeit für einphasig entmischte Proben der Ausgangszusammensetzung $\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_6]$. Aus der Matrix entmischt eine Na-reiche Phase. Analog zu den zweiphasig entmischten Proben ist die Zusammensetzung des Entmischungsproduktes endgültig, sobald die zugehörige $(\bar{2}01)$ -Linie in der Röntgen-Pulveraufnahme sichtbar wird. Es besteht keine Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung der entmischten Phase und Temperzeit. Das gilt aber nicht für die Matrix. Mit zunehmender Temperzeit wird die Matrix ein wenig Na-ärmer, die zugehörige $(\bar{2}01)$ -Linie verschiebt sich zu kleineren 2θ -Werten. Dieser Prozeß ist jedoch so langsam, daß er nur bei langen Temperzeiten sichtbar wird. Selbst nach 128 Tagen Tempern bei 750°C (Abb. 59b) beträgt die Änderung der Matrixzusammensetzung nur wenige Molprozent. Vollständige Entmischung wurde in keinem Fall erreicht. Dieser Befund spricht für die Bildung von Na-reichen Keimen, die anschließend nur langsam wachsen und/oder an Zahl nur wenig zunehmen und entsprechend wenig Na aus der Matrix drainieren.

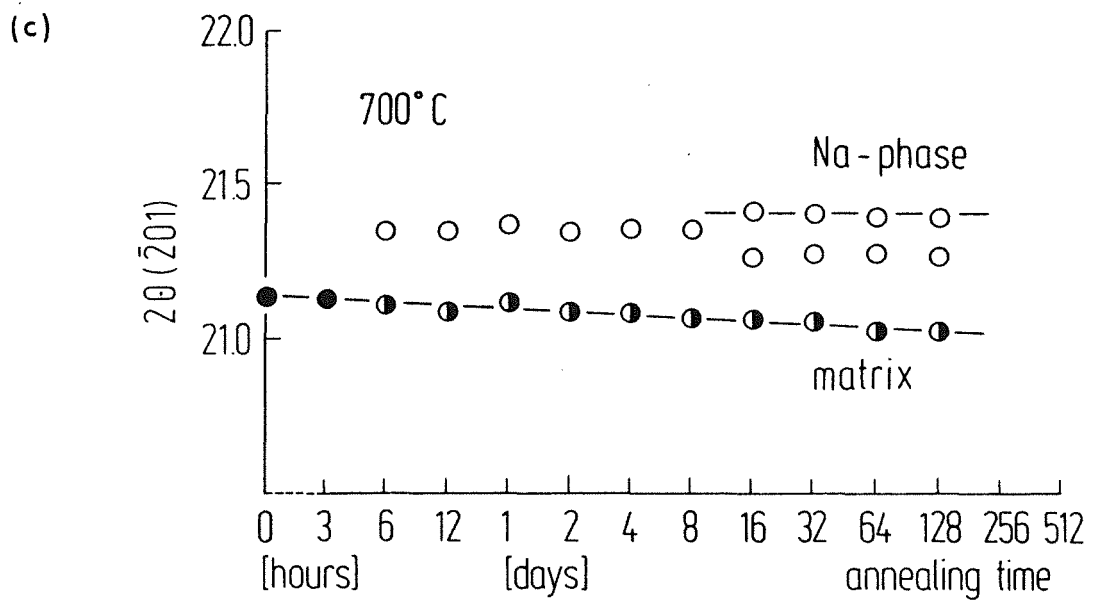
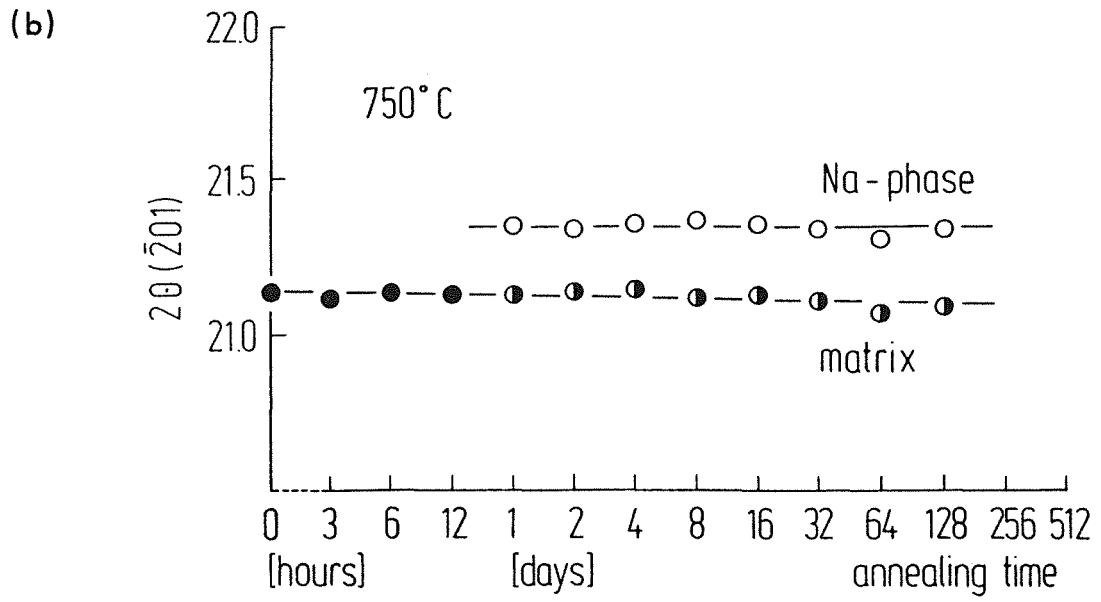
Für die übrigen untersuchten Proben sind die $(\bar{2}01)$ -Diagramme im Anhang zusammengestellt. Deren Auswertung führt für den Bereich oberhalb des kohärenten Solvus zu Abb. 60. Mit offenen Kreisen sind die bei unterschiedlichen Temperaturen entmischten Phasen der Ausgangsproben mit 35mol% K-Feldspat markiert. Innerhalb der horizontalen Balken liegen die

Zusammensetzungen der Entmischungsprodukte der anderen Proben (halbvolle Quadrate). Wenn der K-Feldspat-Anteil in der Ausgangsmatrix $\approx 30\text{mol}\%$ betrug, entmischten Na-reiche Lamellen; war er $\leq 25\text{mol}\%$, entmischten K-reiche Lamellen (s. horizontaler Balken am rechten inneren Rand des inkohärenten Solvus bei 700°C für Entmischungsprodukte der Ausgangszusammensetzungen mit 20 und $25\text{mol}\%$ K-Feldspat).

Als Beispiel für diesen Wechsel dienen die $(\bar{2}01)$ -Diagramme für die Proben mit $25\text{mol}\%$ K-Feldspat, die bei Temperaturen $\approx 600^\circ\text{C}$ eine K-reiche Phase (Abb. 61) entmischten. Zwischen 600 und 550°C vollzieht sich der Übergang zu zweiphasiger Entmischung.

Abb. 59 Lage der $(\bar{2}01)$ -Linien von Matrix und Entmischungsprodukten im Fall einphasiger Entmischung als Funktion der Zeit. Temperaturserien der Ausgangssubstanz $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ bei (a) 800°C , (b) 750°C , (c) 700°C (Symbole s. Abb. 55).





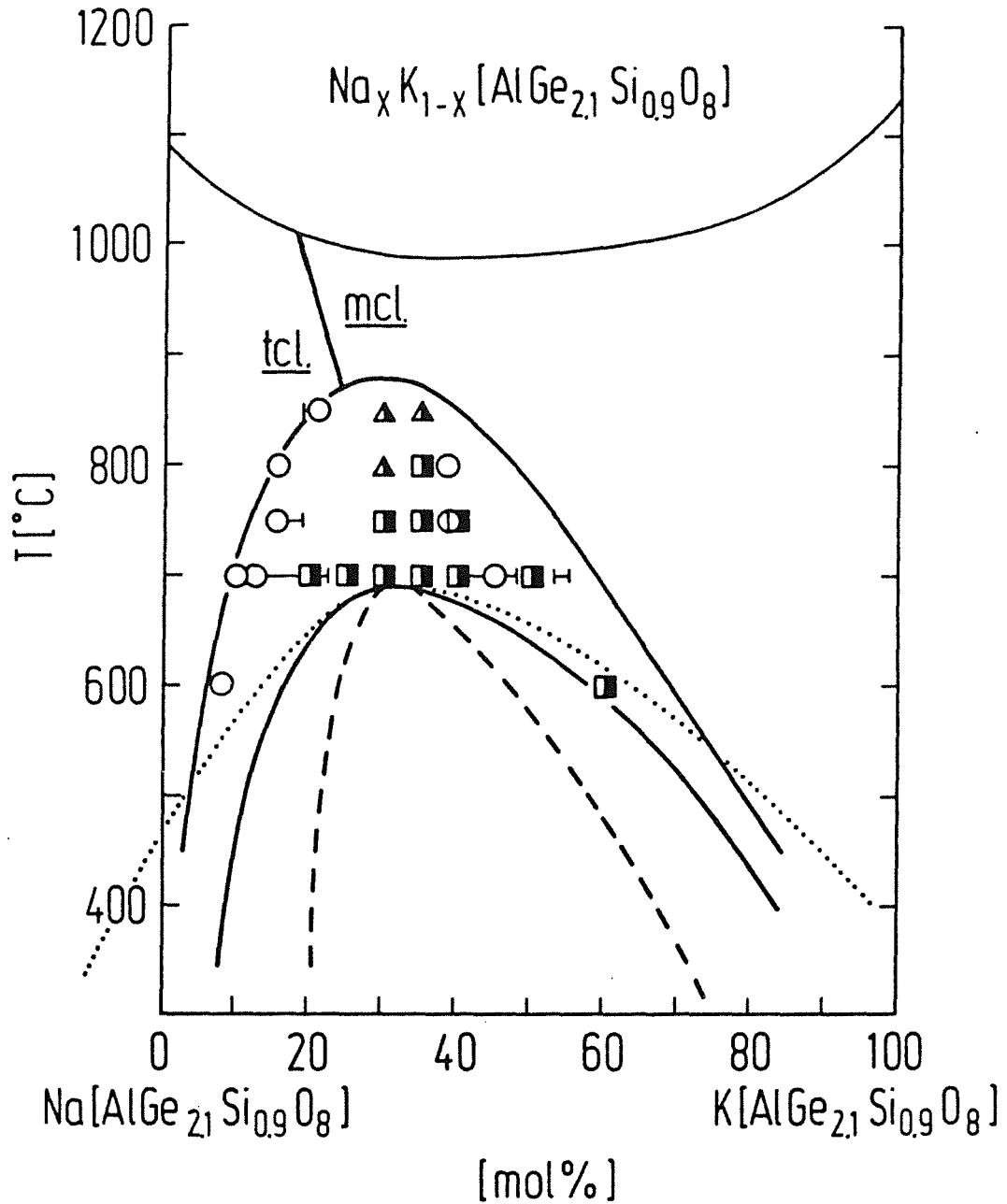
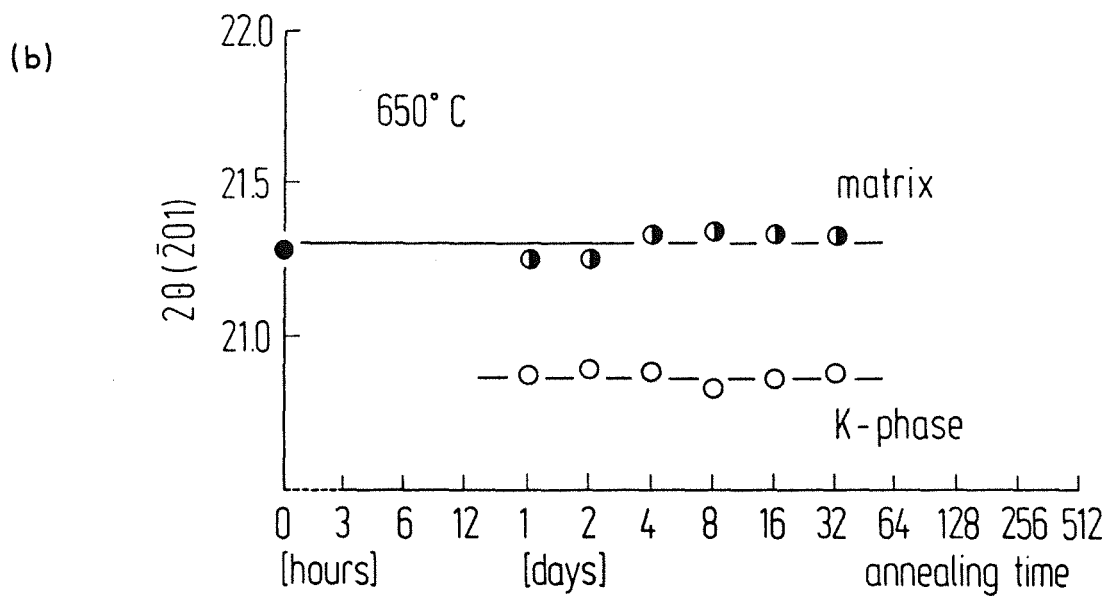
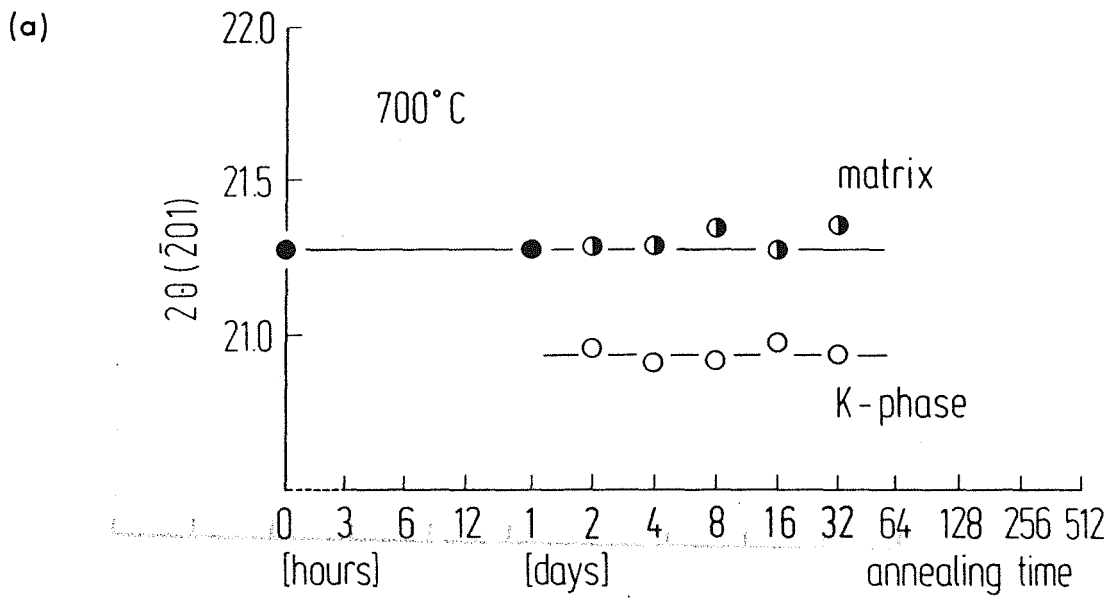
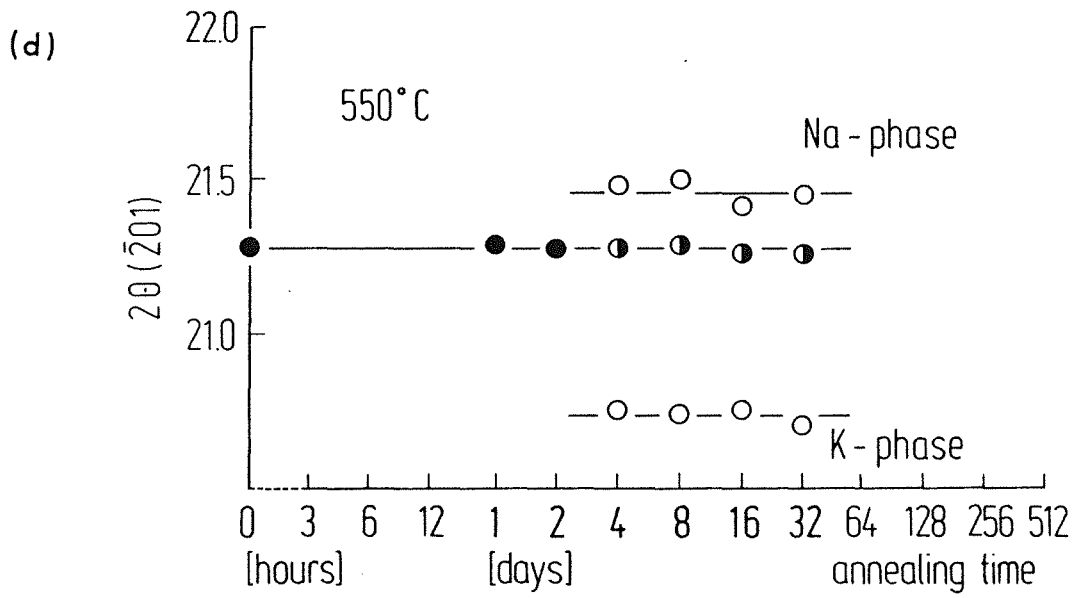
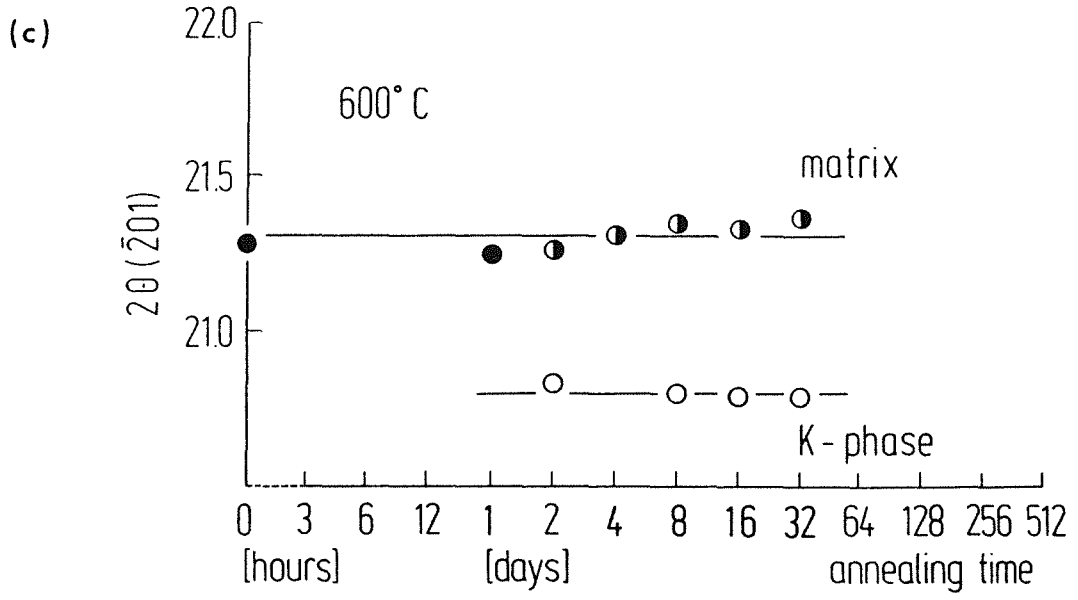


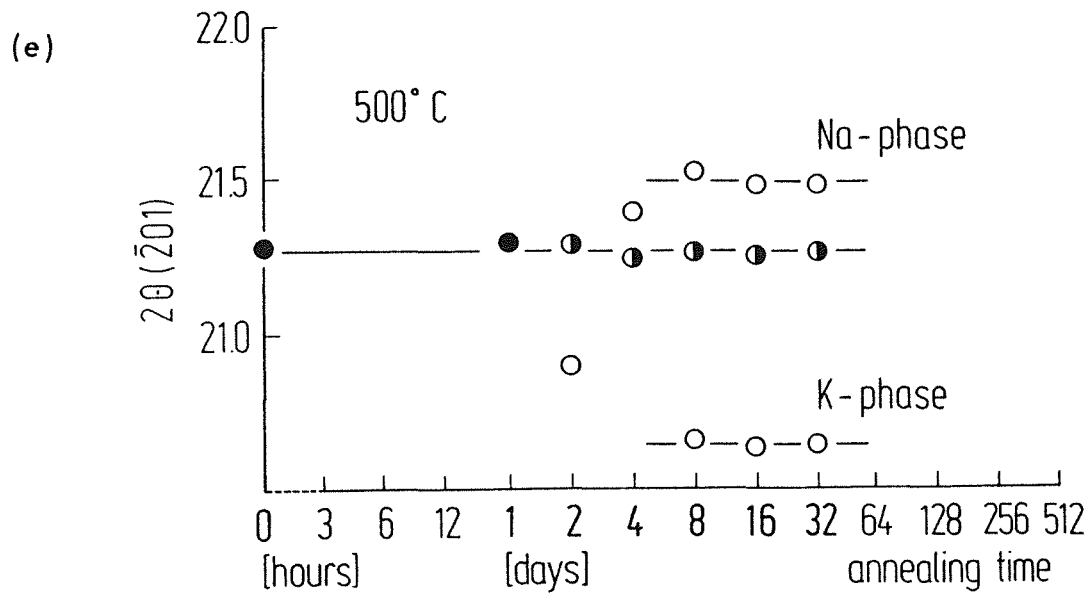
Abb. 60 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$.
 Zusammensetzung der einphasig entmischten, nicht kohärent
 verwachsenen Proben.

Offene Kreise	: Entmischungsprodukte der Ausgangs-
	zusammensetzungen mit 35 und 60mol%
	K-Feldspat
Horizontale Balken	: Bereich der Entmischungsprodukte an-
	anderer Ausgangssubstanzen
Halbvolle Quadrate	: Entmischungsversuche
Halbvolle Dreiecke	: homogenisierte und wieder entmischte /
	Proben
Gepunktete Kurve	: <i>scheinbare</i> kohärente Binode
Gestrichelte Kurve	: kohärente Spinode
Durchgezogene Kurven	: inkohärenter bzw. kohärenter Solvus.

Abb. 61 Lage der (201)-Linien von Matrix und Entmischungsprodukten im Fall ein- und zweiphasiger Entmischung als Funktion der Zeit. Temperserien der Ausgangssubstanz $\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ bei (a) 700°C, (b) 650°C, (c) 600°C, (d) 550°C und (e) 500°C (Symbole s. Abb. 55).







3.2 Gewinn an freier Enthalpie bei der Entmischung

Den Grund für den weit auf der Na-Seite liegenden Wechsel im Chemismus der Entmischungsprodukte liefert eine Diskussion des freien Enthalpiegewinns.

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Mischungslücke sind durch die Berührungspunkte der Doppeltangente an die Kurve der freien Enthalpie gegeben. Zurückgreifend auf die Vorstellungen von BECKER (1937) zur Bildung eines Keims einer neuen Phase bei Unterkühlung der Ausgangsmatrix unter die Mischungslücke hat PREDEL (1982) den Gewinn an freier Enthal-

pie pro Volumeneinheit $\Delta G'$ bei der Keimbildung folgendermaßen dargestellt:

$$\Delta G' = -[G(x_0) - G(\beta) + (\beta - x_0) \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x_0}] \quad \text{wenn } x_0 \approx \alpha$$

$G(x_0)$: freie Enthalpie der Ausgangsmatrix

$G(\beta)$: freie Enthalpie des Keims

Anschaulich dargestellt ist dieser Zusammenhang in Abb. 62.

Abb. 63 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie im System

$(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei 700°C , berechnet mit Gleichung (5) (Kap. B),

wobei die mit dem Programm KOEXIS (s. Kap. B) bestimmten Margules-

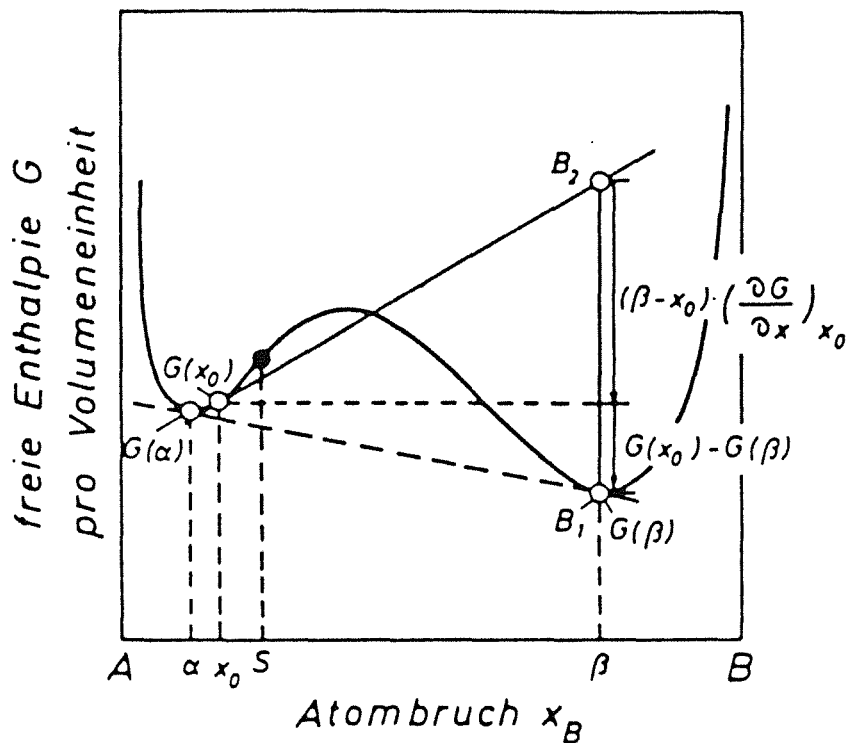


Abb.62 Prinzip zur Bestimmung des Gewinns an freier Energie bei der Entmischung (PREDEL, 1982).

Parameter W_{G1} und W_{G2} verwendet wurden. Bei einer Ausgangszusammensetzung $x_0 = 31\text{mol\%}$ K-Feldspat ist der Energiegewinn $\Delta G'$ bei der Bildung eines Na-reichen Keims gleich dem Energiegewinn bei der Bildung eines K-reichen Keims.

Liegt die Ausgangsmatrix bei Zusammensetzungen $x_0 > 31\text{mol\%}$ K-Feldspat, so ist der Energiegewinn bei der Bildung Na-reicher Keime größer, als bei der Bildung K-reicher Keime (Abb. 64). Die Differenz steigt mit steigendem K-Gehalt. Umgekehrte Verhältnisse gelten für Ausgangszusammensetzungen $x_0 < 31\text{mol\%}$ K-Feldspat (Abb. 65).

Während also diese Diskussion eine kritische Zusammensetzung von 31mol\% K-Feldspat liefert, liegt sie experimentell zwischen 25 und 30mol\% .

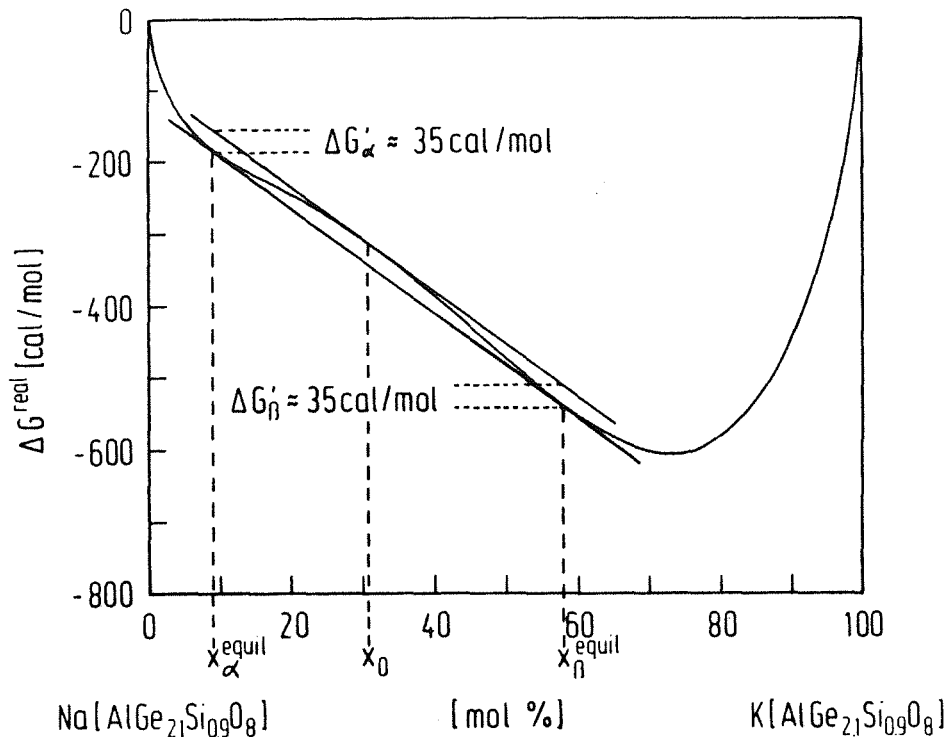


Abb. 63 Verlauf der freien Enthalpie im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ bei 700°C . Energiegewinn durch Entmischung bei einer Ausgangszusammensetzung $x_0 = 31\text{mol\%}$ K-Feldspat.

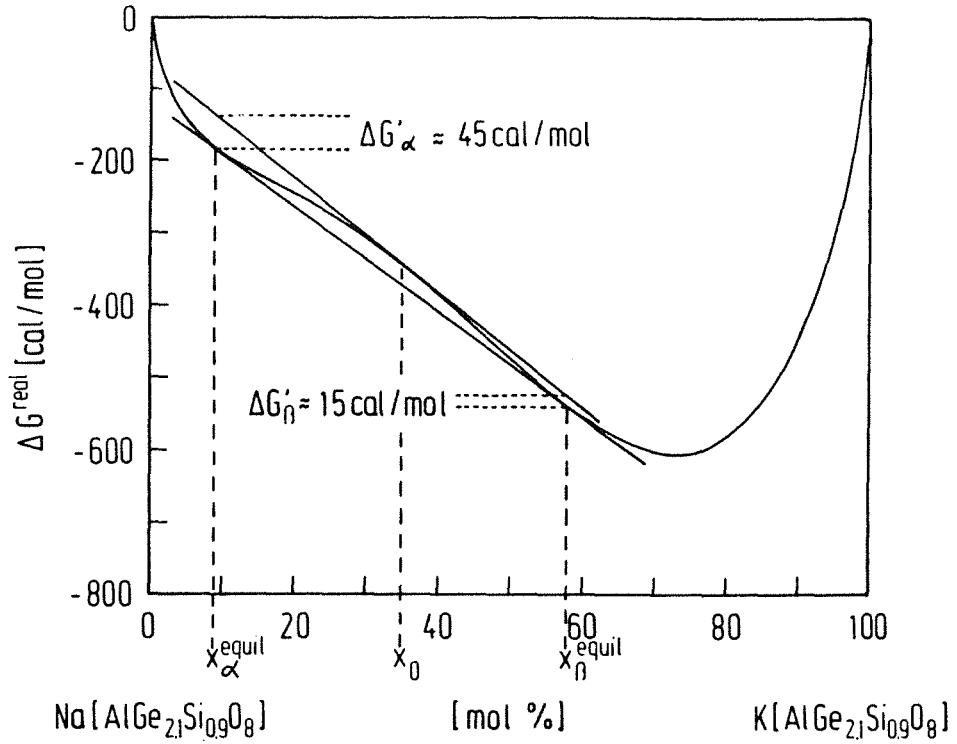


Abb. 64 Verlauf der freien Enthalpie im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei 700°C . Energiegewinn durch Entmischung bei einer Ausgangszusammensetzung $x_0 > 31\text{mol\%}$ K-Feldspat.

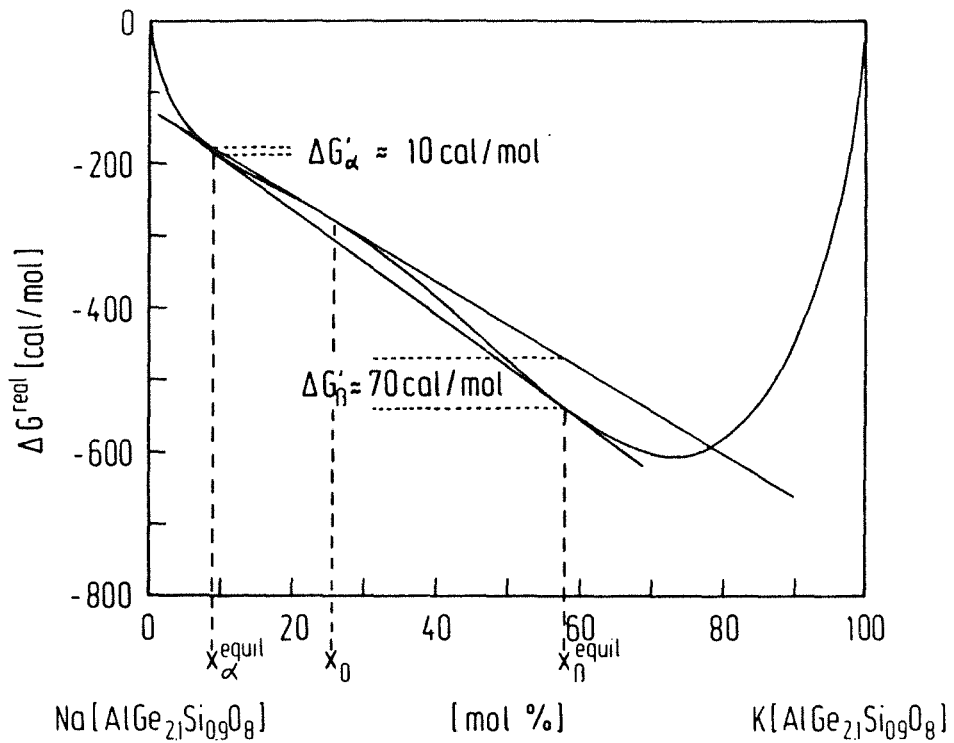


Abb. 65 Verlauf der freien Enthalpie im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ bei 700°C . Energiegewinn durch Entmischung bei einer Ausgangszusammensetzung $x_0 < 31\text{mol\%}$ K-Feldspat.

Die Übereinstimmung wird als gut betrachtet, denn man muß bedenken, daß die Margules-Beschreibung des Verlaufs der freien Enthalpie einer festen Lösung lediglich ein einfaches Modell ist, das den tatsächlichen Verlauf nur näherungsweise beschreiben kann.

3.3 Entmischung unterhalb des kohärenten Solvus

Proben im metastabilen Bereich zwischen kohärenter Spinode und kohärentem Solvus entmischen ebenfalls einphasig. Wie nach der im vorigen Abschnitt geführten Diskussion zu erwarten, sind die Entmischungsprodukte Na-reich bei K-reicher Ausgangsmatrix (Abb. 66) und K-reich bei Na-reicher Ausgangsmatrix (Abb. 67). Die aus den $(\bar{2}01)$ -Linien ermittelten Zusammensetzungen liegen auf dem *scheinbaren* kohärenten Solvus, genau da, wo auch die scheinbaren Zusammensetzungen bei zweiphasiger Entmischung liegen. Damit ist der *scheinbare* kohärente Solvus ein zweites Mal vollständig belegt.

Gleichzeitig ist die Lage des *wahren* kohärenten Solvus dadurch bestätigt, daß z.B. die Ausgangsmatrix mit 60mol% K-Feldspat Na-reiche Lamellen entmischt, deren Zusammensetzungen auf dem inkohärenten oder auf dem *scheinbaren* kohärenten Solvus liegen, je nachdem, ob die Versuchstemperatur über- oder unterhalb der Temperatur des kohärenten Solvus lag (Abb. 60, 66).

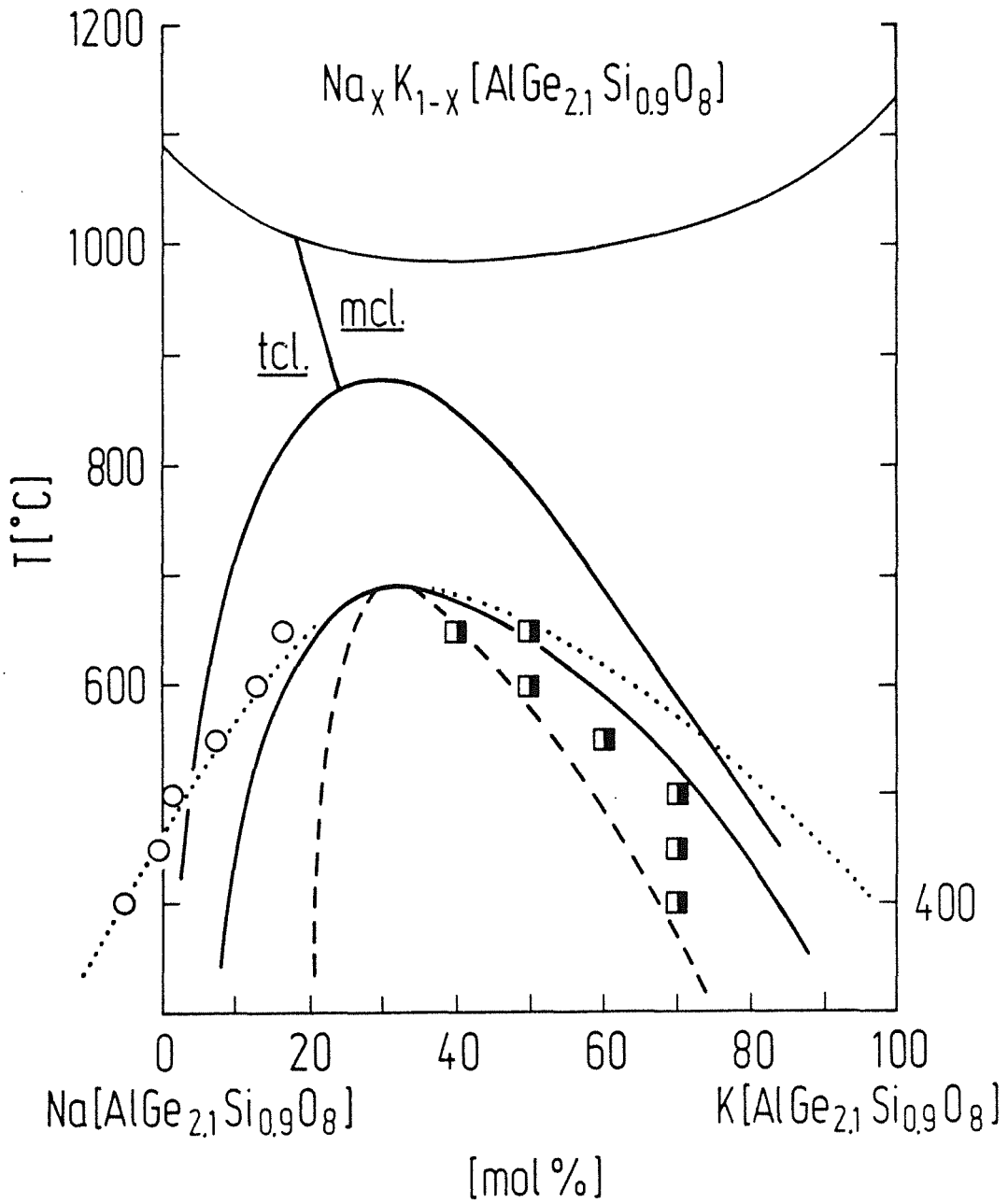


Abb. 66 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
Scheinbare Zusammensetzung Na-reicher, kohärent verwachsener Entmischungsprodukte einphasiger Entmischung (offene Kreise).

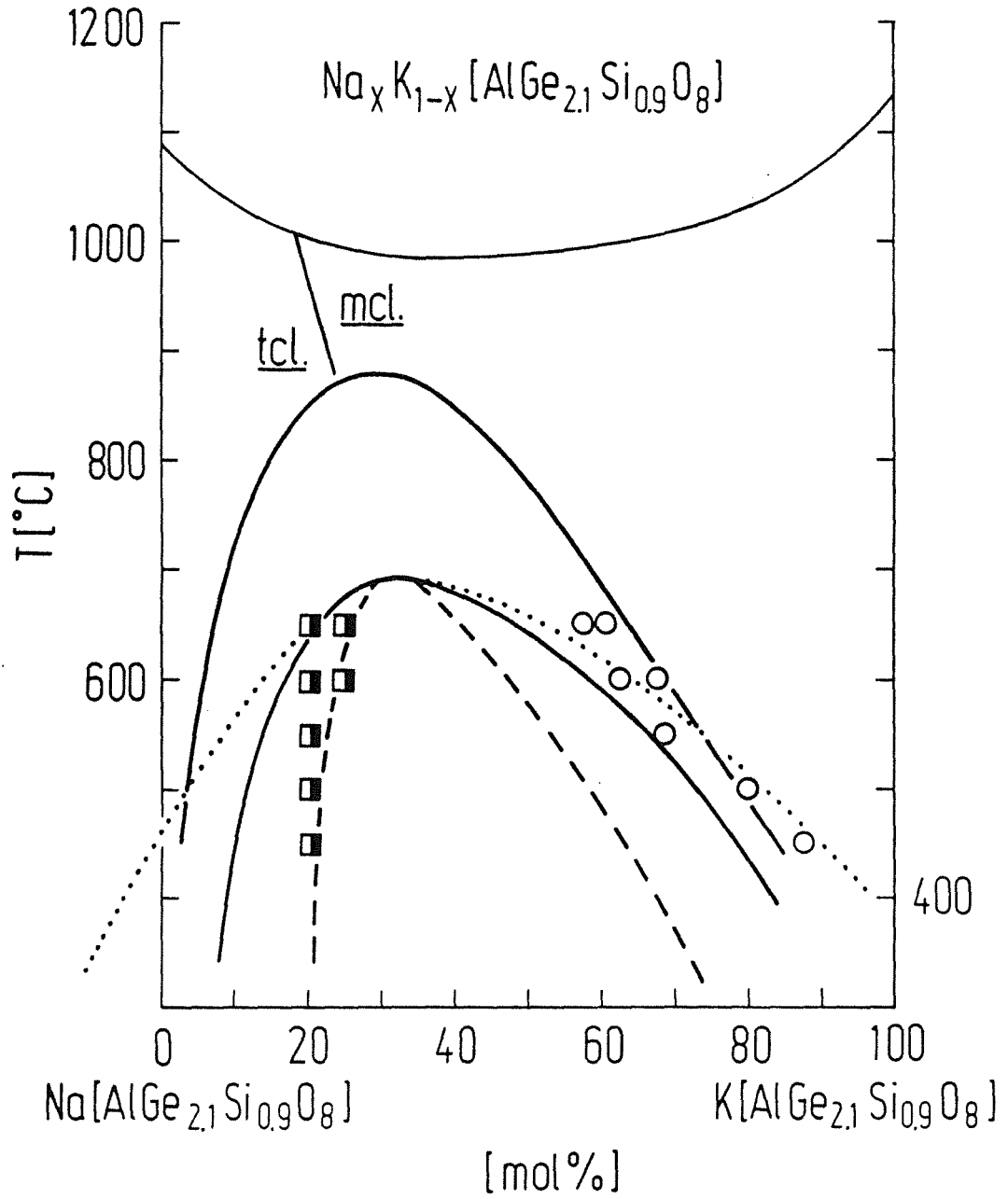


Abb. 67 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
Scheinbare Zusammensetzung K-reicher, kohärent verwachsener
Entmischungsprodukte einphasiger Entmischung (offene Kreise).

4. Vergleich der Gefügebilder entmischter Proben verschiedener Lage im Solvusbereich

Wie bereits bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen (Kap. IV.2.) beschrieben, treten für zweiphasig und einphasig entmischte Proben unterschiedliche Gefüge auf. In welcher Beziehung diese zu ihrer Position im Solvusbereich stehen, sollen folgende Betrachtungen zeigen.

In Abb. 68 ist die Lage von Proben eingetragen, an denen sich diese Beziehungen besonders gut demonstrieren lassen. Die Probe 1 der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.60}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ entmischt zweiphasig, die Proben 2 und 3 einphasig.

Probe 1 liegt nahezu auf der kohärenten Spinode. Sie entwickelt ein feinelamellares Gefügebild (Abb. 69) und zeigt in der Röntgen-Pulveraufnahme das Reflexbild der zweiphasigen Entmischung. Die Proben 2 und 3 (Abb. 70 und 71) liegen im metastabilen Bereich und entwickeln ein deutlich anderes, für alle einphasig entmischten Proben typisches Gefüge, das durch einen Keimbildungs-/Wachstumsprozeß erzeugt ist.

In der Nähe der Spinode können beide Gefügearten in ein und derselben Probe nebeneinander auftreten, wie am Beispiel der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ zu sehen ist. Probe 4 (Abb. 72) - unterhalb der Spinode - zeigt noch durchgängig feinelamellares Gefüge. Probe 5 (Abb. 73 und 74), mit einer Position nahezu auf der Spinode, zeigt beide Gefügearten, wobei sich ein- und zweiphasig entmischte Körner in ihrer Anzahl ungefähr entsprechen. Probe 6 (Abb. 75) - bereits außerhalb des kohärenten Solvus - weist wieder nur die für Keimbildung und Wachstum typischen linsenförmigen Entmischungskörper auf.

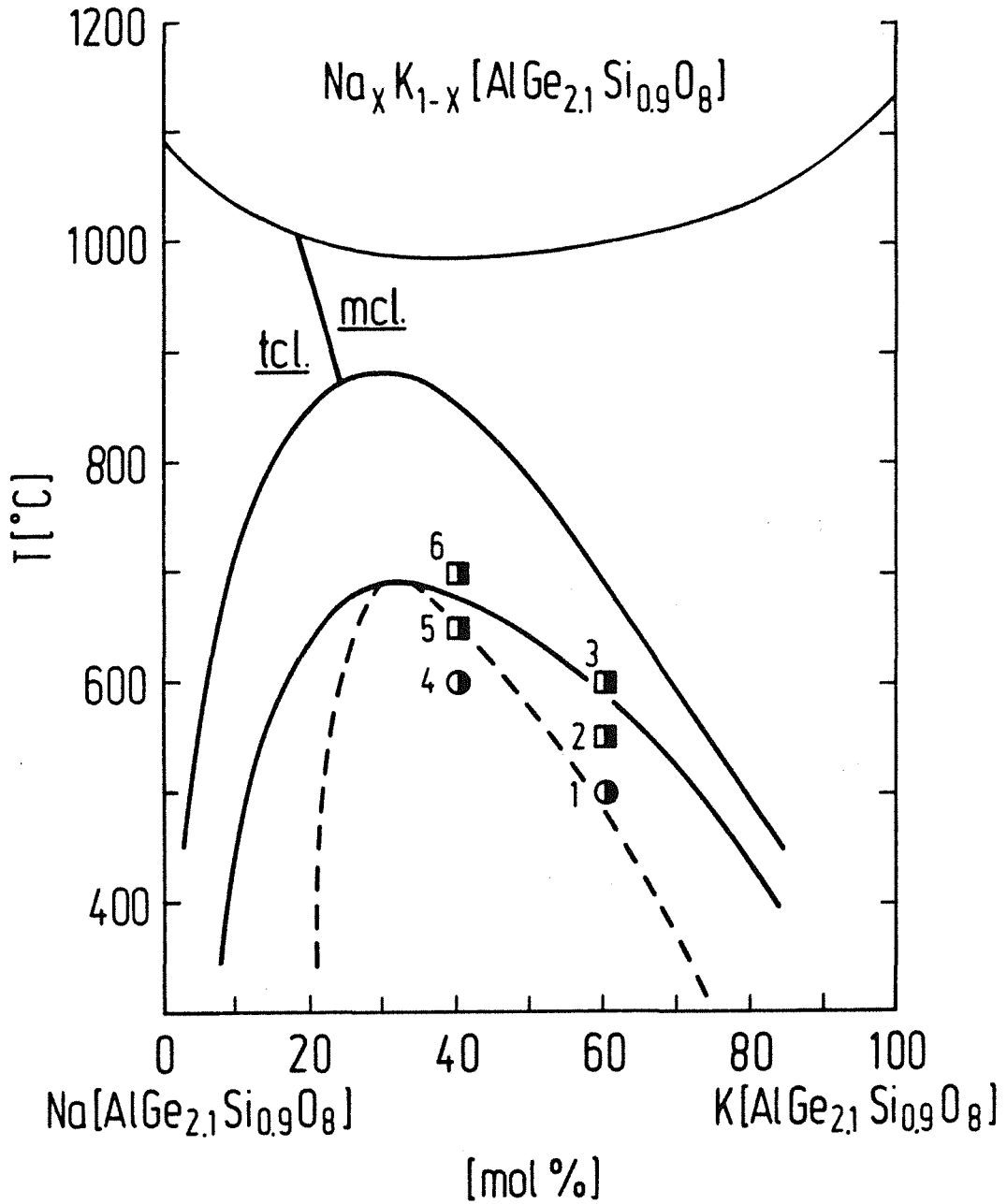


Abb. 68 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Lage exemplarischer Proben, an denen die Abhängigkeit ihrer
 Gefüge von ihrer relativen Position zu kohärentem Solvus und
 kohärenter Spinode dargestellt wird.
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung

Während also das Überschreiten der Spinode mit einem Wechsel der Gefügeentwicklung entsprechend einem Wechsel des Entmischungsmechanismus verknüpft ist, gilt dies nicht beim Überschreiten des kohärenten Solvus, denn hier bleibt der Entmischungsmechanismus derselbe.

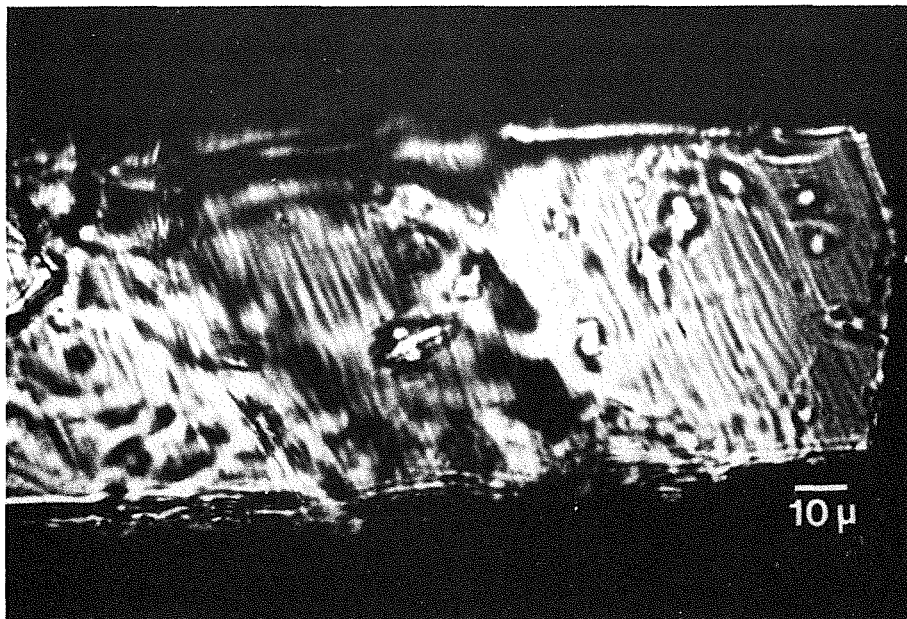


Abb. 69 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 1 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.60}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 500°C, 128d -
(+ Polarisatoren)

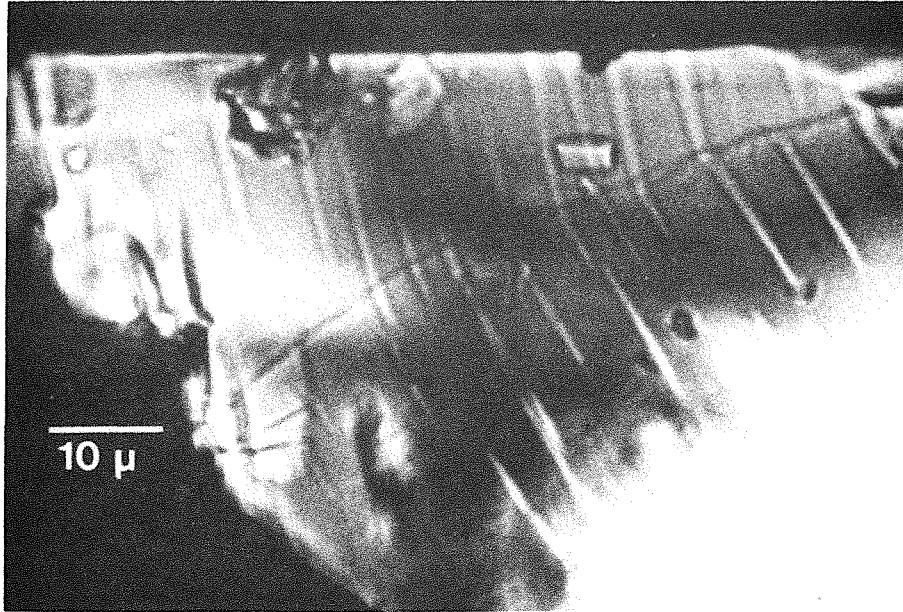


Abb. 70 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 2 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.60}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 550°C, 128d -
(+ Polarisatoren)

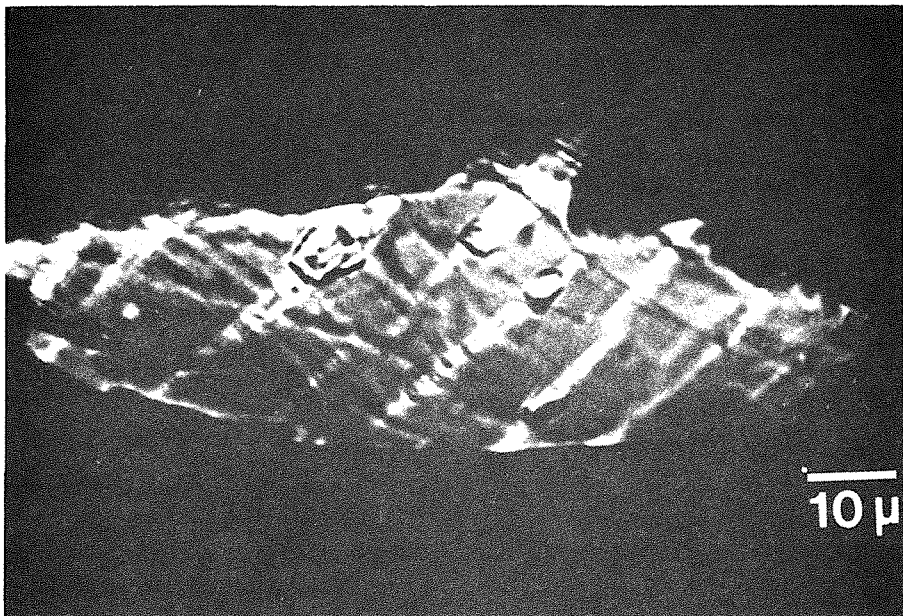


Abb.71 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 3 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.60}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 600°C, 128d -
(+ Polarisatoren)

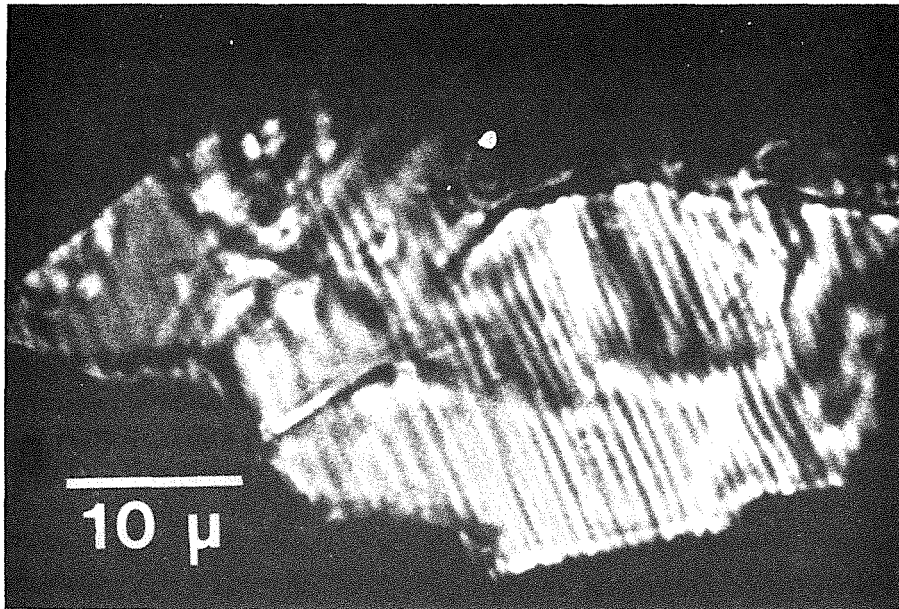


Abb. 72 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 4 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 600°C, 32d -
(+ Polarisatoren)

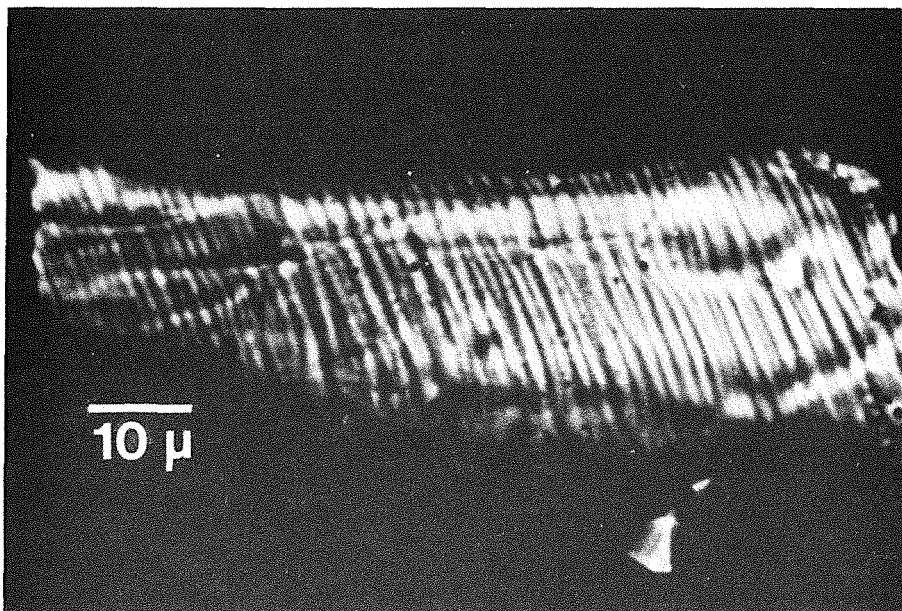


Abb. 73 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 5 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 650°C, 32d -
(+ Polarisatoren)

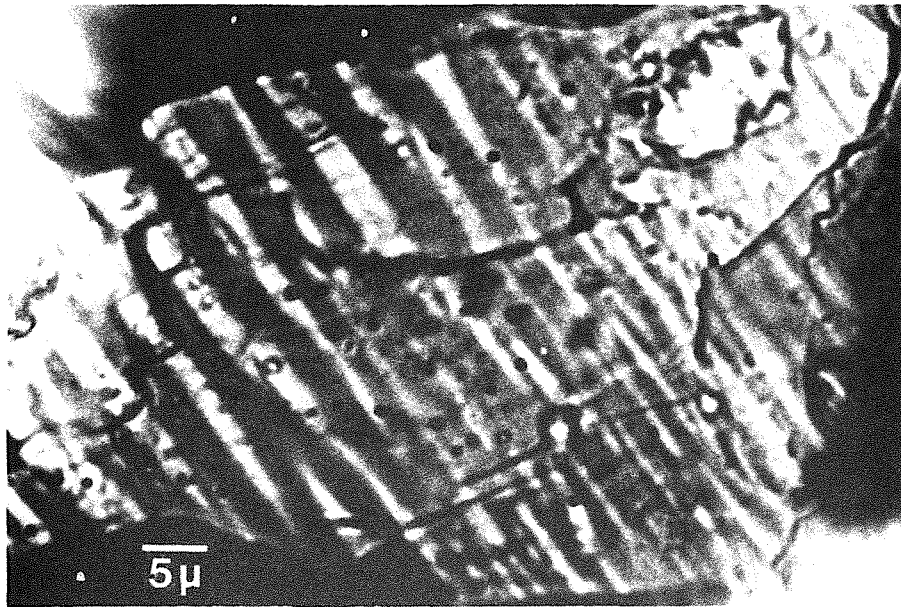


Abb. 74 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 5 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 650°C, 32d -
(+ Polarisatoren)

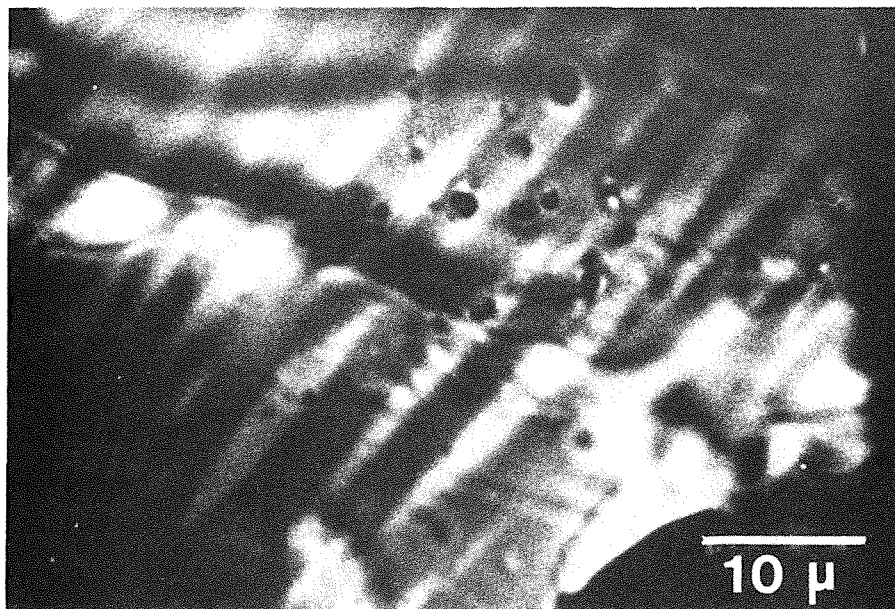


Abb. 75 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 6 (Abb. 68)
- $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ 700°C, 16d -
(+ Polarisatoren)

5. Symmetrie und Beugung

In der Einleitung war die Vermutung geäußert worden, daß die unterschiedliche Symmetrie der Entmischungsendglieder – die Na-reiche Phase ist triklin, die K-reiche monoklin – einen Einfluß auf das Entmischungsgefüge haben könnte. Bei der experimentellen Untersuchung reiner AlSi_3 -Feldspäte stellt sich diese Frage nicht; im Fall geordneter Al,Si-Verteilung koexistieren zwei triklone Phasen, im Fall ungeordneter Verteilung ist nur ein Temperaturbereich zugänglich, in dem monokline Phasen koexistieren. In dem hier untersuchten System aber ist bei jeder Temperatur die Symmetrie der Endglieder wenigstens potentiell verschieden (Abb. 54).

Bei der Untersuchung der Gefüge mit TEM-Methoden (Kap. IV.5.3) wurde bereits auf ungewöhnliche Verwachsungen und Beugungsbilder aufmerksam gemacht (Abb. 46 und 47). Das in Abb. 46 gezeigte Gefüge wurde, da es in der Orientierung der b^*c^* -Ebene aufgenommen ist und deshalb Entmischung nicht sichtbar ist, als einander durchdringende Albit- und Periklinverzwillingung bezeichnet. Dies ist ungewöhnlich, da beide Verzwillingungen bisher nur nebeneinander vorkommend in räumlich getrennten Bereichen beobachtet werden konnten (McLAREN, 1984), so daß dann im Beugungsbild eine Reflexanordnung entsprechend Abb. 24 zu erwarten ist.

Das in Abb. 46 gezeigte Gefüge stellt keinen Einzelfall dar. Es konnte bei TEM-Untersuchungen häufig beobachtet werden. Leider ist es apparativ nicht möglich, von diesen Bereichen ebenfalls Beugungsaufnahmen der a^*b^* -Ebene zu erhalten, um Aussagen über den Entmischungszustand treffen zu können.

In einem Einzelfall gelang es jedoch, dieses Stadium der Entmischung in Precession-Aufnahmen der b^*c^* - und a^*b^* -Ebene festzuhalten. Die b^*c^* -Aufnahme zeigt die gleiche Reflexanordnung wie Abb. 47. In der zugehörigen a^*b^* -Ebene sind die Hauptreflexe in Richtung a^* von schwachen, diffusen *Streaks* begleitet. Alle *Streaks* besitzen gleiche Länge und stellen somit möglicherweise einen Entmischungszustand dar, der dem Satellitenstadium (Kap. IV.4.4) vorausgeht. Auf jeden Fall handelt es sich um ein Anfangsstadium.

Den Zusammenhang zwischen Gefügebild und Beugungsaufnahme sowie eine mögliche Entwicklung dahin sollen die folgenden Betrachtungen zeigen. Zunächst sei das Beugungsbild interpretiert. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 76 die beobachtete Reflexanordnung der b^*c^* -Ebene schematisch dargestellt. Kombiniert man die Achsen b_1^* und c_2^* einerseits und b_2^* und c_1^* andererseits, erhält man zwei schiefwinklige reziproke Zellen (Abb. 77). Kombination von b_1^* mit c_1^* und b_2^* mit c_2^* liefert zwei weitere, jetzt aber nahezu rechtwinklige Zellen (Abb. 78). Die zugehörigen direkten Zellen lassen sich in der Ebene senkrecht a aneinanderlegen, ohne daß Winkelverzerrung aufgebracht werden müßte (Abb. 79 und 80 unten).

Eine solche Verschachtelung monokliner und trikliner Bereiche wurde bereits von McCONNELL (1971) in anderem Zusammenhang, nämlich für den Al,Si-Ordnungsübergang Sanidin \rightarrow Mikroklin vorgeschlagen, bei dem als naheordnete Struktur Orthoklas mit einem Interngefüge entsprechend Abb. 81 auftritt.

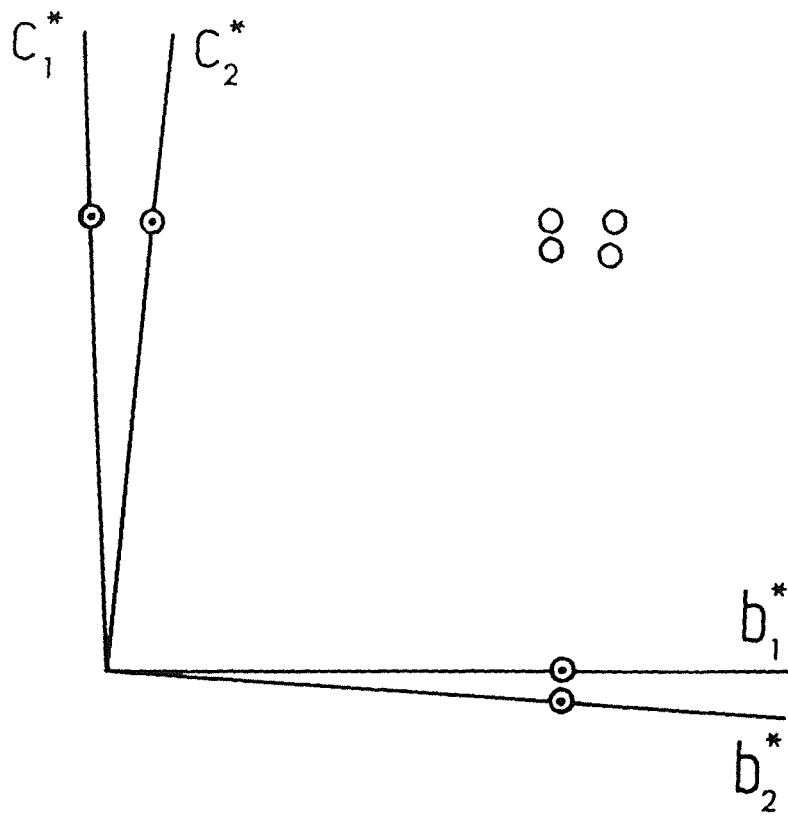


Abb. 76 Schematische Darstellung der Reflexanordnung aus Abb. 47.

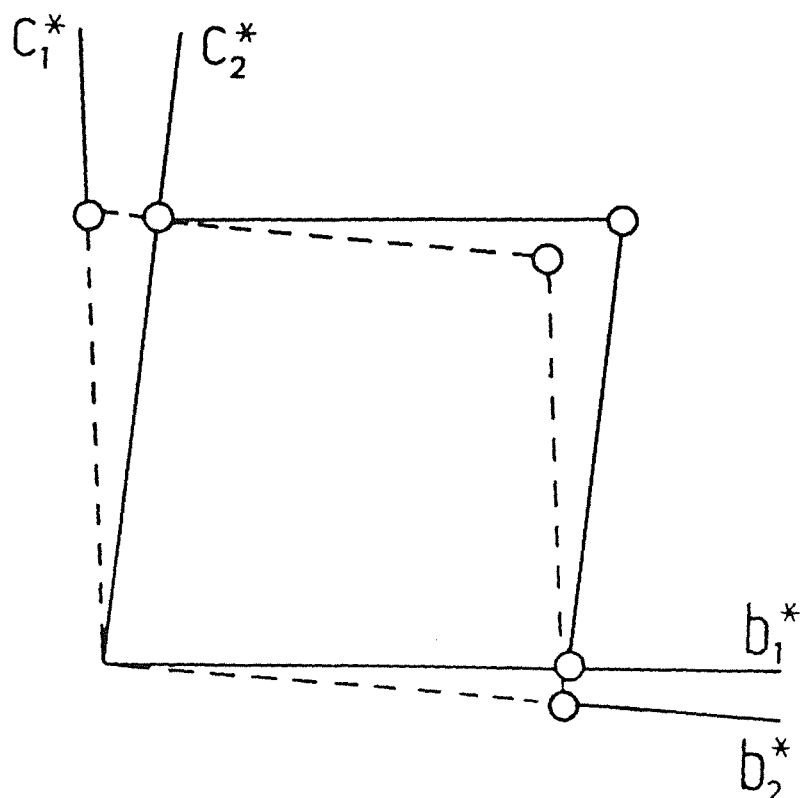


Abb. 77 Schematische Darstellung der Reflexe aus Abb. 76, die sich durch Kombination der Achsen b_1, c_2 bzw. b_2, c_1 erklären lassen.

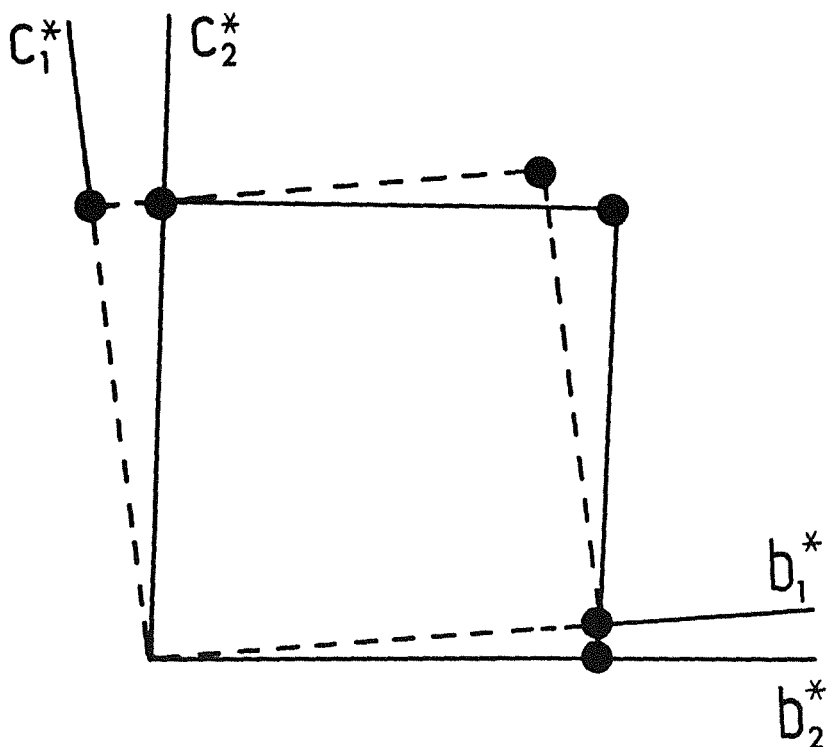


Abb. 78 Schematische Darstellung der Reflexe aus Abb. 76, die sich durch Kombination der Achsen b_1^*, c_1^* bzw. b_2^*, c_2^* erklären lassen.

Die Änderung der Zellgeometrie läßt sich durch den Entmischungsprozeß erklären:

Wird ein Mischkristall im Bereich unterhalb der kohärenten Spinode getempert, so kommt es zunächst zu Fluktuationen in der Zusammensetzung. Es entstehen Bereiche, die mehr Na und weniger K enthalten als andere, und umgekehrt. Geschieht dies in einem Bereich der Ausgangsmatrix, der zuvor nach Albitgesetz verzwillingt war (Abb. 79 oben), so bilden die Zwillings Ebenen ein starres Grundgerüst, in dem die Fluktuationen stattfinden. Da K-reiche Zellen zu monokliner Symmetrie tendieren, sind die Zellen der K-reicheren Bereiche weniger schiefwinklig als Na-reiche Bereiche. Die Struktur gleicht die Änderung der Zellgeometrie dadurch aus, daß sie zusätzlich nach Periklingesetz verzwillingt (Abb. 79 unten).

Dabei wird die Spiegelebene des Albitgesetzes in eine "Gleitspiegelebene", die Drehachse des Periklingesetzes in eine "Schraubenachse" überführt. Um miteinander existieren zu können, sind beide Arten der Verzwillingung einen Kompromiß eingegangen (Abb. 79 unten).

Ein entsprechender Vorgang ist ebenfalls denkbar, wenn der entmischende Bereich der Ausgangsmatrix zuvor nach Periklingesetz verzwillingt war (Abb. 80 oben).

In beiden Fällen sind die resultierenden Gefüge- bzw. Beugungsbilder im Anfangsstadium der Entmischung identisch (Abb. 79 unten, Abb. 80 unten).

Die Trennung von Na- und K-reichen Bereichen ist jedoch nicht in Form von Korngrenzen denkbar. Es findet vielmehr ein kontinuierlicher Austausch statt, was in der Beugungsaufnahme (Abb. 47) durch *Streaks* zwischen den Reflexen parallel c^* deutlich wird.

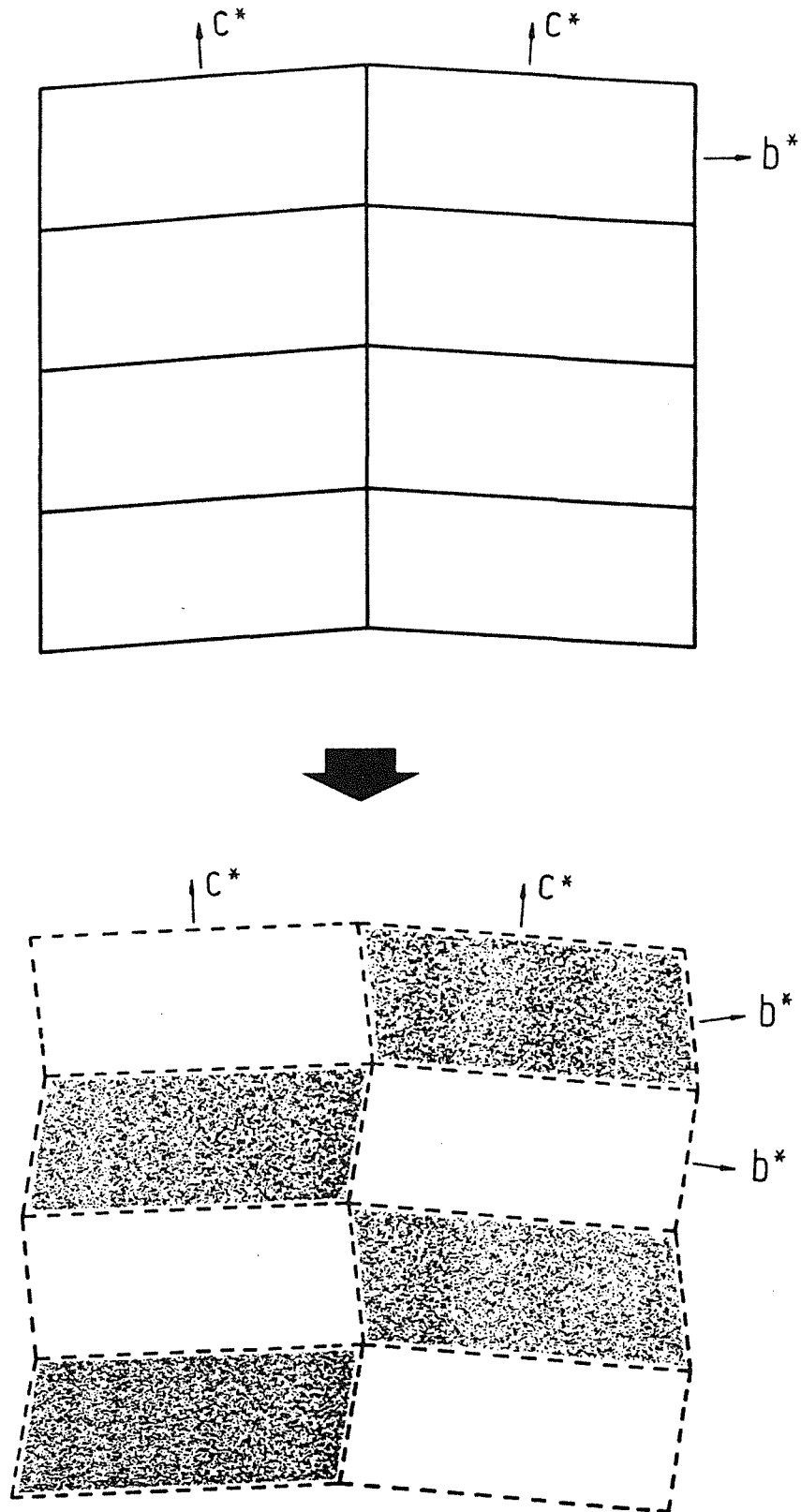


Abb. 79 oben : Schematische Darstellung der Albitverzwillingung.
unten : Schematische Darstellung des Gefüges aus Abb. 46;
helle Bereiche : K-reich
dunkle Bereiche : Na-reich

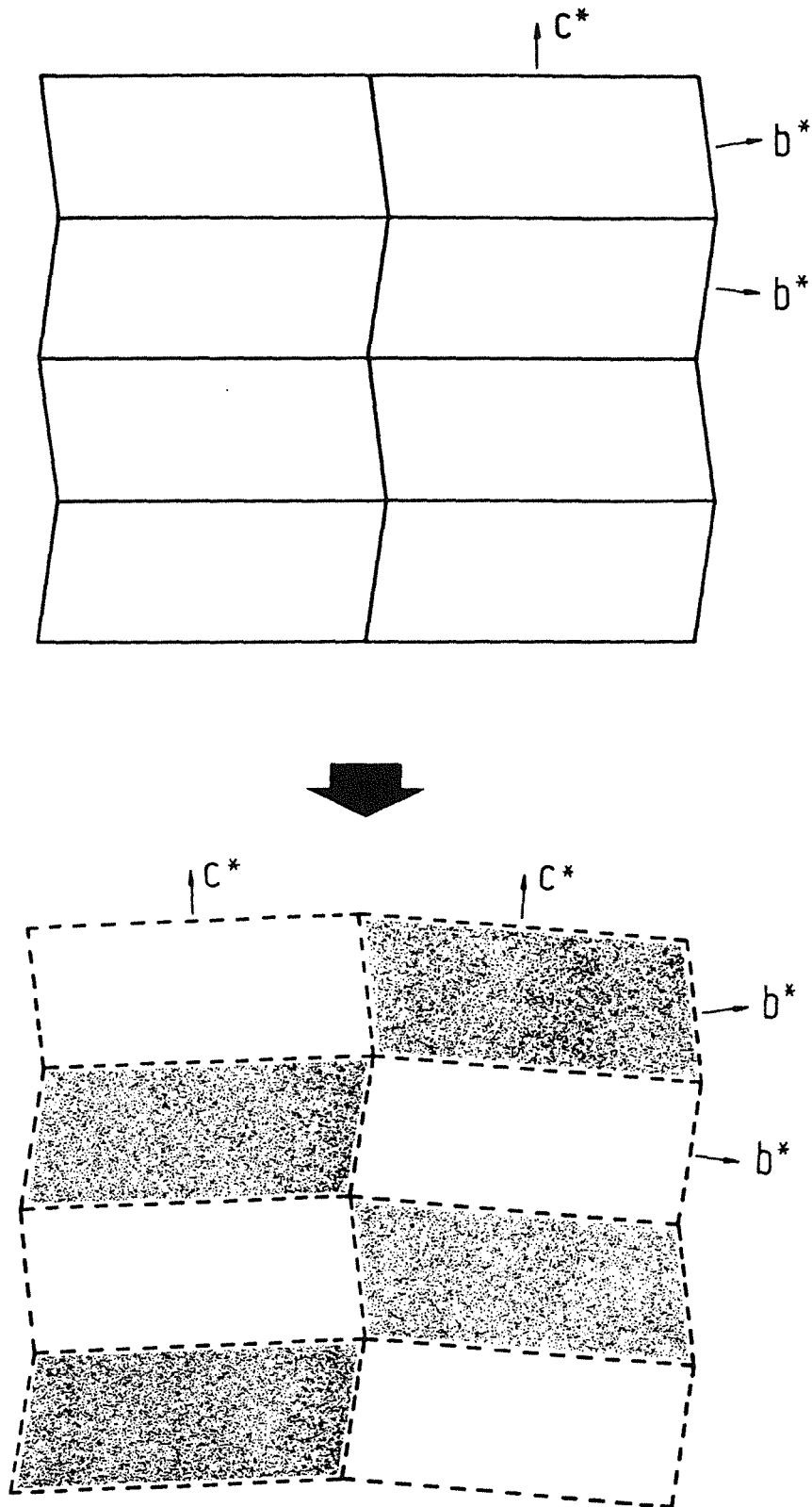


Abb. 80 oben : Schematische Darstellung der Periklinverzwillingung.
unten : Schematische Darstellung des Gefüges aus Abb. 46;
helle Bereiche : K-reich
dunkle Bereiche : Na-reich

Ein Vergleich des schematisch dargestellten Gefüges (Abb. 81 unten) mit dem realen Gefüge (Abb. 46) zeigt einen Unterschied in den auftretenden Kontrasten. Während in Abb. 81 unten der Materialkontrast zwischen Na- und K-reichen Bereichen ohne Berücksichtigung darüber oder darunter liegender Schichten dargestellt ist, gehen in Abb. 46 noch Informationen aus tiefer gelegenen Schichten mit ein, so daß dieser Materialkontrast durch Überlagerungseffekte nicht sichtbar wird. Der erscheinende Kontrast entspricht dem Orientierungskontrast der Zwillingslamellen.

Thermodynamisch ist die strukturelle Änderung während des Beginns der Entmischung ebenfalls von Vorteil. Die durch Fluktuationen in der Zusammensetzung erniedrigte Enthalpie wird durch Erniedrigung der Entropie, also Ordnung, wieder ausgeglichen. Sind die Fluktuationen einmal in Gang gesetzt, wird zunächst keine zusätzliche Energie für den Entmischungsvorgang benötigt. Dieser Prozeß ermöglicht trotz unterschiedlicher Symmetrie der Entmischungskörper kohärente Verwachsung.

Mit zunehmender Wellenlänge der Konzentrationsbereiche ist das Gefüge aus Abb. 46 nicht mehr haltbar.

Abb. 45 zeigt jedoch, daß in einigen Bereichen die Entmischungslamellen schief zur Zwillingsgrenze der Albitzwillinge stehen. Möglicherweise ist dies ein Relikt des beschriebenen Anfangsstadiums der Entmischung, da die Orientierung der schräg stehenden Entmischungslamellen der Anordnung der Konzentrationsbereiche aus Abb. 81 unten in diagonaler Richtung entspricht.

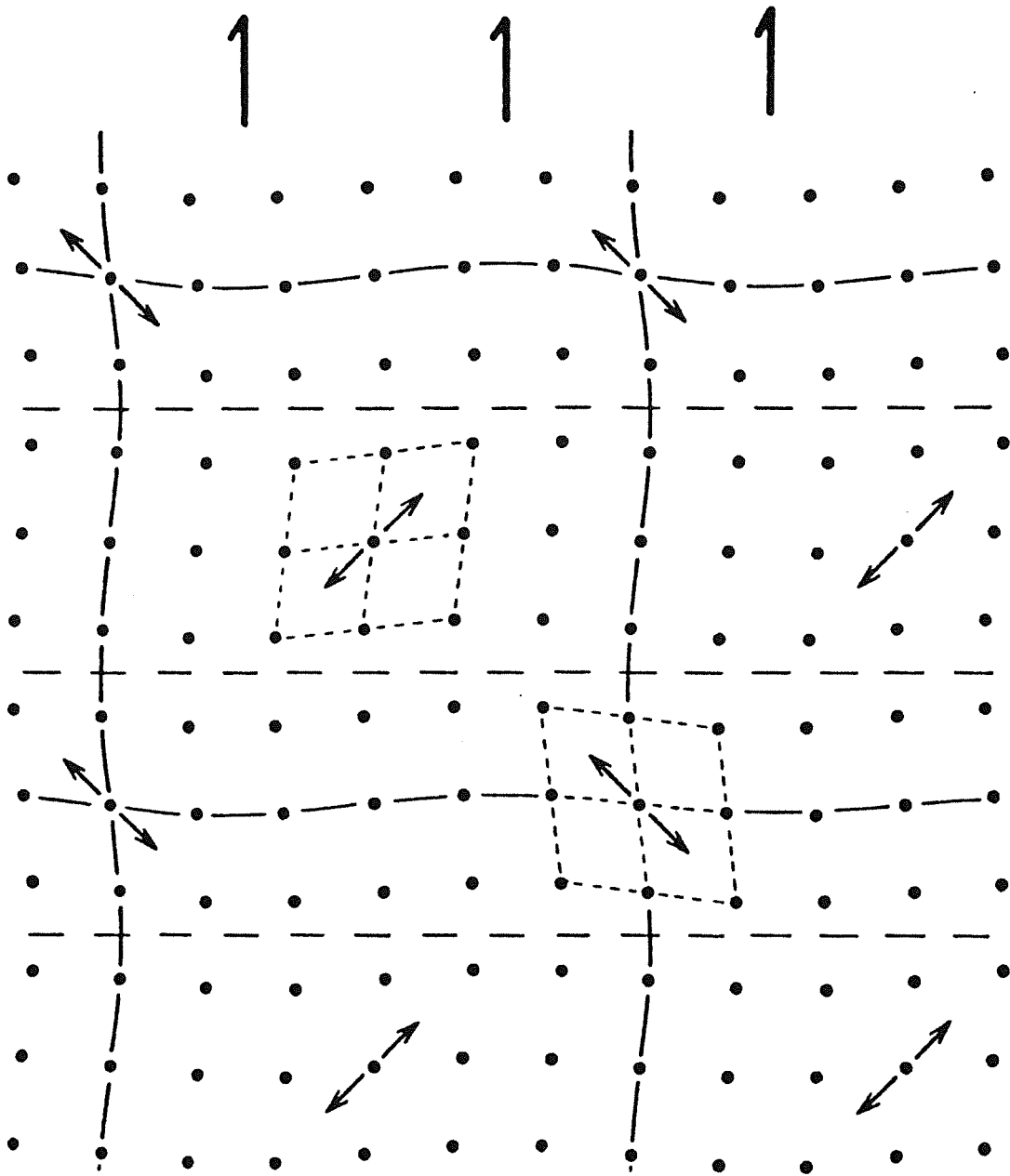


Abb. 81 Schematische Darstellung der Anordnung von triklinen und monoklinen Domänen in Orthoklas (KAlSi₃O₈) (McCONNELL, 1971).

6. Re-Homogenisierung entmischter Proben

YUND (1975a) beschreibt die Re-Homogenisierung entmischter Proben als wichtiges Kriterium zur Bestimmung des kohärenten Solvus. Kohärent entmischte AlSi_3 -Feldspatproben homogenisieren, sobald sie auf Temperaturen oberhalb des kohärenten Solvus gebracht werden, weil hier die zur Aufrechterhaltung der Kohärenz notwendige Verzerrungsenergie nicht mehr vorhanden ist. Dies setzt voraus, daß die Lamellengrenzen wirklich kohärent verwachsen waren. Anderenfalls homogenisieren die Proben erst oberhalb eines der vielen möglichen semikohärenten Solvi. Beläßt man die Proben bei der Homogenisierungstemperatur, so bleiben sie nach Yund's Aussage homogen, bis möglicherweise ein Prozeß einsetzt, der inkohärente Entmischung begünstigt, was jedoch von ihm auch nach langen Temperzeiten nie erreicht werden konnte: Entmischung zwischen kohärentem und *strain*-freiem Solvus kann im AlSi_3 -System nicht erzielt werden. Im Gegensatz dazu entmischen Proben im System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ oberhalb des kohärenten Solvus bereits nach kurzen Temperzeiten, wie in Abb. 55 gezeigt wurde.

Die in Abb. 82 mit Pfeilen versehenen Kreise und Quadrate entsprechen den zur Homogenisierung eingesetzten kohärent entmischten Proben. Alle oberhalb des kohärenten Solvus liegenden Quadrate markieren Proben, die 14 Tage lang bei den entsprechenden Temperaturen getempert wurden. Aber nur ein Teil der unter dem inkohärenten Solvus liegenden Proben stellte sich als homogen heraus (offene Quadrate). Auf den ersten Blick überrascht dieses Ergebnis, da für alle Proben Homogenisierung erwartet wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß die angesetzte Temperzeit zu lang bemessen war. Die zunächst wohl homogenisierten Proben waren be-

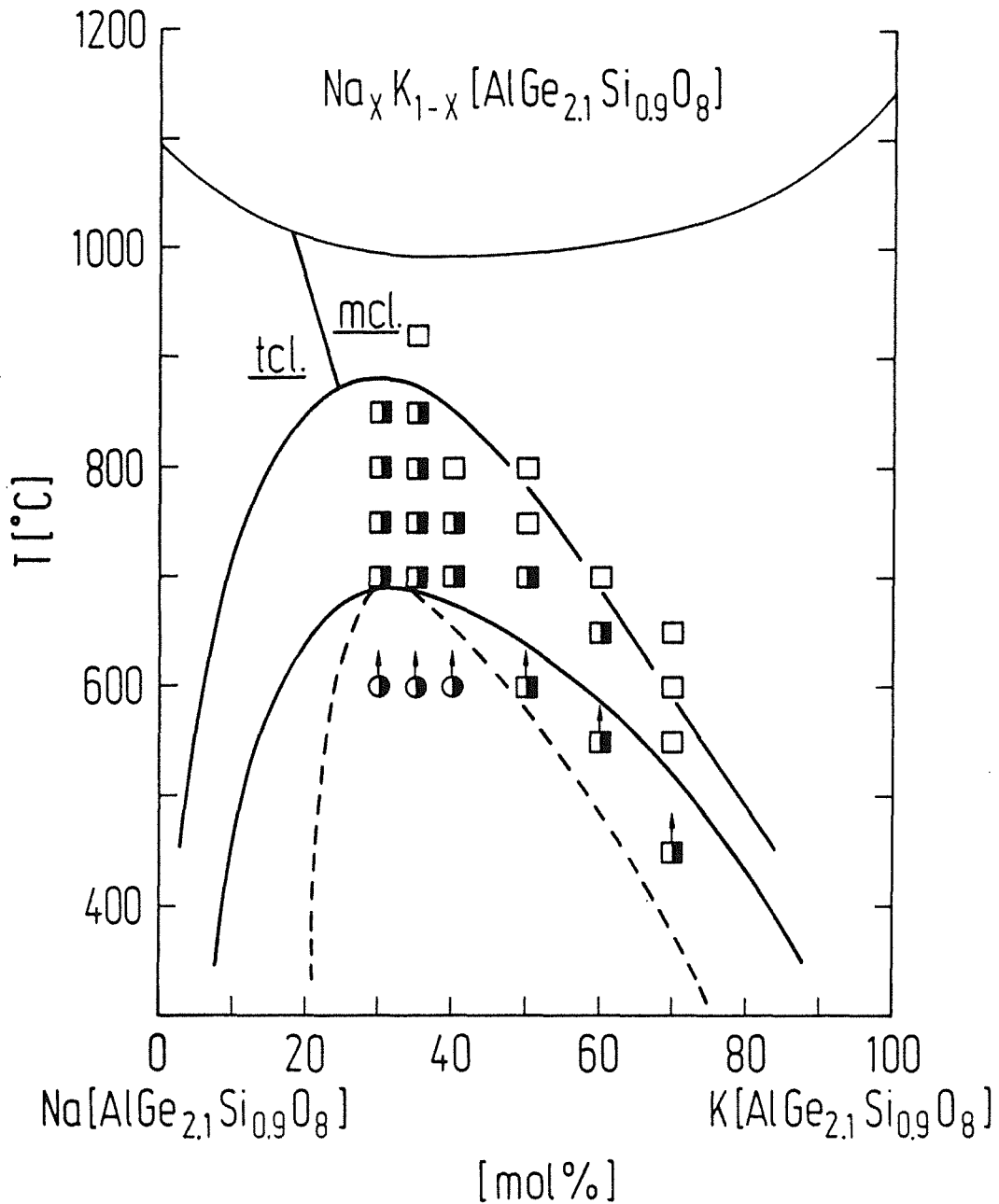


Abb. 82 Subsolidusbereich im System $\text{Na}_{0.65} \text{K}_{0.35} [\text{AlGe}_{2.1} \text{Si}_{0.9} \text{O}_8]$.
 Homogenisierung entmischter Proben.
 Symbole mit Pfeil : zur Homogenisierung eingesetzte, entmischte Proben
 Symbole ohne Pfeil : Ergebnisse der Homogenisierung nach mehr als 14 Tagen Temperzeit
 Halbvollle Quadrate : Homogenisierung und nachfolgende einphasige Entmischung
 Offene Quadrate : Homogenisierung

reits wieder entmischt, und zwar einphasig entsprechend ihrer Position im Phasendiagramm. Ein Versuch, bei dem eine zweiphasig entmischte Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ (500°C , 16d) bei 700°C für nur zwei Stunden getempert wurde, zeigte, daß mit den Homogenisierungsversuchen zunächst tatsächlich homogene Phasen erzeugt wurden, denn die anschließende Röntgen-Pulveraufnahme wies ein Reflexbild für vollständige Homogenisierung mit nur einer $(\bar{2}01)$ -Linie auf. Entsprechende Beobachtungen wurden auch bei Röntgenuntersuchungen mit der Precession-Kamera gemacht (s. IV.4.2a). Ein bei 600°C entmischter Kristall mit 40mol% K-Feldspat homogenisierte bei 750°C .

Auch folgende Überlegung zeigt, daß bei den 14 Tage getemperten Proben zunächst ein homogenes Stadium vorhanden gewesen sein muß: Die zuvor zweiphasig entmischten Proben der Zusammensetzungen mit 30, 35 und 40mol% K-Feldspat lagen nach dem Tempern, wie gesagt, nur noch einphasig entmischt vor. Wäre aber dieser Prozeß nicht über ein homogenes Stadium gelaufen, dann wäre zu erwarten, daß die schon vorhandenen K- und Na-reichen Lamellen beim Überschreiten des kohärenten Solvus inkohärent werden und lediglich eine Chemismusänderung zu Zusammensetzungen auf dem inkohärenten Solvus erfahren. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Proben homogenisieren. Sie re-entmischen dann semikohärent, wobei die Zusammensetzung der Na-reichen Phasen der des kohärenten Solvus entspricht, die Matrixzusammensetzung jedoch noch weit davon entfernt ist, den inkohärenten Solvus zu erreichen.

Bei diesem Re-Entmischungsvorgang überrascht, daß sogar die Proben mit 35mol% K-Feldspat bei 800°C und 850°C und die Probe mit 40mol% K-Feldspat bei 750°C nach nur 14 Tagen Temperzeit einphasig entmischt vorliegen. Setzt man nämlich ungetemperte Mischkristalle bei diesen Tempera-

turen ein, so wird Entmischung frühestens nach 64 Tagen bei 750°C (40mol% K-Feldspat) und 32 Tagen bei 800°C (35mol% K-Feldspat) in den Pulveraufnahmen sichtbar. Die Proben bei 850°C (35mol% K-Feldspat) zeigen selbst nach 64 Tagen keine Entmischung.

Diese langen Anfangszeiten in Entmischungsversuchen begründen sich daraus, daß zum Entmischen große Konzentrationsgradienten aufgebaut werden müssen, um Keimbildung zu ermöglichen. Dagegen wäre es denkbar, daß in den kohärent entmischten und zur Homogenisierung eingesetzten Proben nach der Homogenisierung Cluster zurückbleiben, die die Keimbildung erleichtern.

Nicht alle zur Homogenisierung unterhalb des inkohärenten Solvus eingesetzten Proben sind während der Temperzeit wieder entmischt, und zwar bezeichnenderweise diejenigen nicht, die nur einen geringen Abstand zum Solvus haben, so daß nur eine geringe Übersättigung, also auch nur eine geringe Triebkraft zur Entmischung vorliegt.

VI. KINETIK DER ENTMISCHUNG;

BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE

Die Kinetik des Entmischungsprozesses ist im TTT- (Time-Temperature-Transformation) Diagramm der Zusammensetzung

$\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ dargestellt (Abb. 83). Grundlage für dieses Diagramm sind die Röntgen-Pulveraufnahmen der Tempererien zwischen 350 und 850°C (Abb. 55a-g und 59a-c). Die maximale Temperatur, bei der diese Zusammensetzung inkohärent entmischen kann, ist 880°C. Entmischung, und zwar entsprechend Keimbildung und Wachstum, tritt erstmalig 80°C unterhalb des inkohärenten Solvus auf. Oberhalb dieser Temperatur konnte selbst bei Proben, die 64 Tage getempert wurden, keine Entmischung beobachtet werden, wogegen bei 750°C erste Anzeichen der Entmischung bereits nach 6 Stunden Temperdauer zu erkennen waren. Dicht unterhalb des Solvus reicht die Übersättigung nicht, um in Laborzeiten Entmischung sichtbar zu machen.

Die Maximaltemperatur für kohärente Entmischung ist 690°C. Nach 12 Stunden Temperzeit ist für 650°C die beginnende spinodale Entmischung zu erkennen, die sich mit sinkender Temperatur zu höheren Temperzeiten verschiebt. Dieses ist jedoch nicht der wahre Beginn der Entmischung, denn im Pulverdiagramm werden die entmischten Phasen erst dann sichtbar, wenn mindestens 5% der Gesamtsubstanz Zusammensetzungen erreicht haben, die auf dem kohärenten Solvus liegen. Das Stadium der Fluktuationen (Beginn der Entmischung), in dem auf Einkristallaufnahmen Satelliten die Hauptreflexe begleiten, wird im Pulverdiagramm i.a. nicht sichtbar. Für 650°C ist der Entmischungsprozeß bereits nach 16 Tagen vollständig abgeschlossen. 650°C ist für diese Zusammensetzung die für die Entmischung

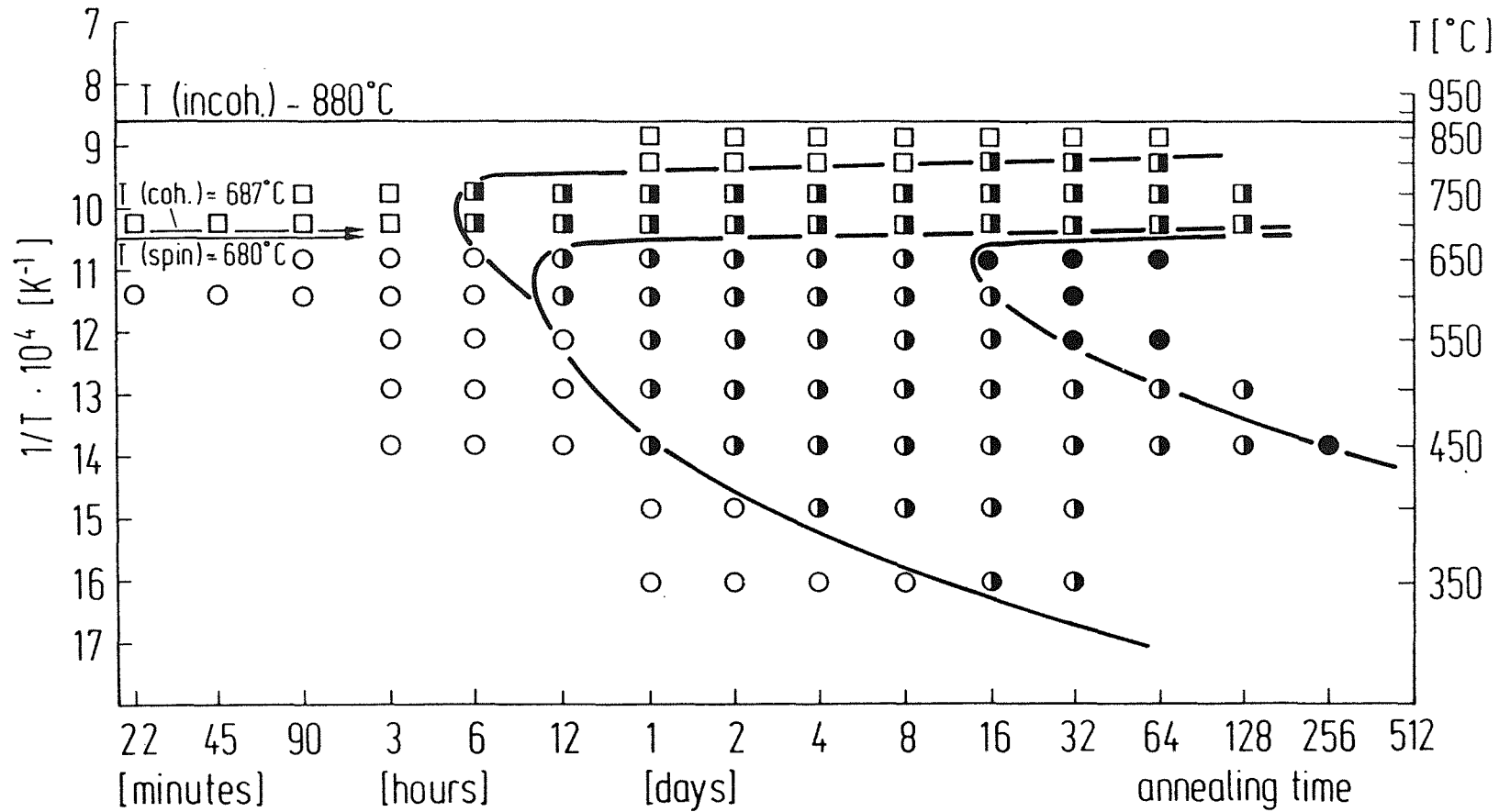


Abb. 83 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.65} \text{K}_{0.35} [\text{AlGe}_{2.1} \text{Si}_{0.9} \text{O}_8]$.
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Volle Kreise : vollständige, zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

energetisch günstigste Temperatur.

Entsprechend der Form des kohärenten Solvus mit dem Maximum bei einem K-Gehalt von 31.7mol% K-Feldspat verschieben sich im TTT-Diagramm die Kurven der Zusammensetzungen mit größeren bzw. kleineren K-Gehalten zu niedrigeren Temperaturen (s. Abb. 83-90). Die am linken Rand der TTT-Diagramme eingezeichneten Pfeile der Temperaturen für kohärente Binode und Spinode sowie die kritischen Temperaturen sind aus Abb. 58 graphisch ermittelt.

Für Proben in Nähe der kritischen Zusammensetzung - z.B.

$\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$ - sind kohärente Binode und Spinode nicht zu trennen. Bei einer Ausgangsprobe mit z.B. 25mol% K-Feldspat liegen die beiden Kurven bereits um 45°C auseinander und können im TTT-Diagramm unterschieden werden (Abb. 84) (siehe auch Abb. 85-90).

Die unterhalb des kohärenten Solvus entmischten Proben sind entsprechend ihrer unterschiedlichen Gefügebilder entweder als Kreise (zweiphasige Entmischung) oder als Quadrate (einphasige Entmischung) eingezeichnet. Die Grenze zwischen einphasiger und zweiphasiger Entmischung stimmt zum Teil nicht exakt mit der Angabe der jeweils graphisch bestimmten Temperatur der Spinode überein, was zum Teil sicherlich auf eine Fehlersummierung der Auswertemethoden zurückzuführen ist. Andererseits zeigen aber auch die Gefügebilder (Kap. V.4), daß diese Grenze nicht scharf ist, sondern ein Übergangsbereich existiert, in dem beide Arten der Entmischung nebeneinander auftreten.

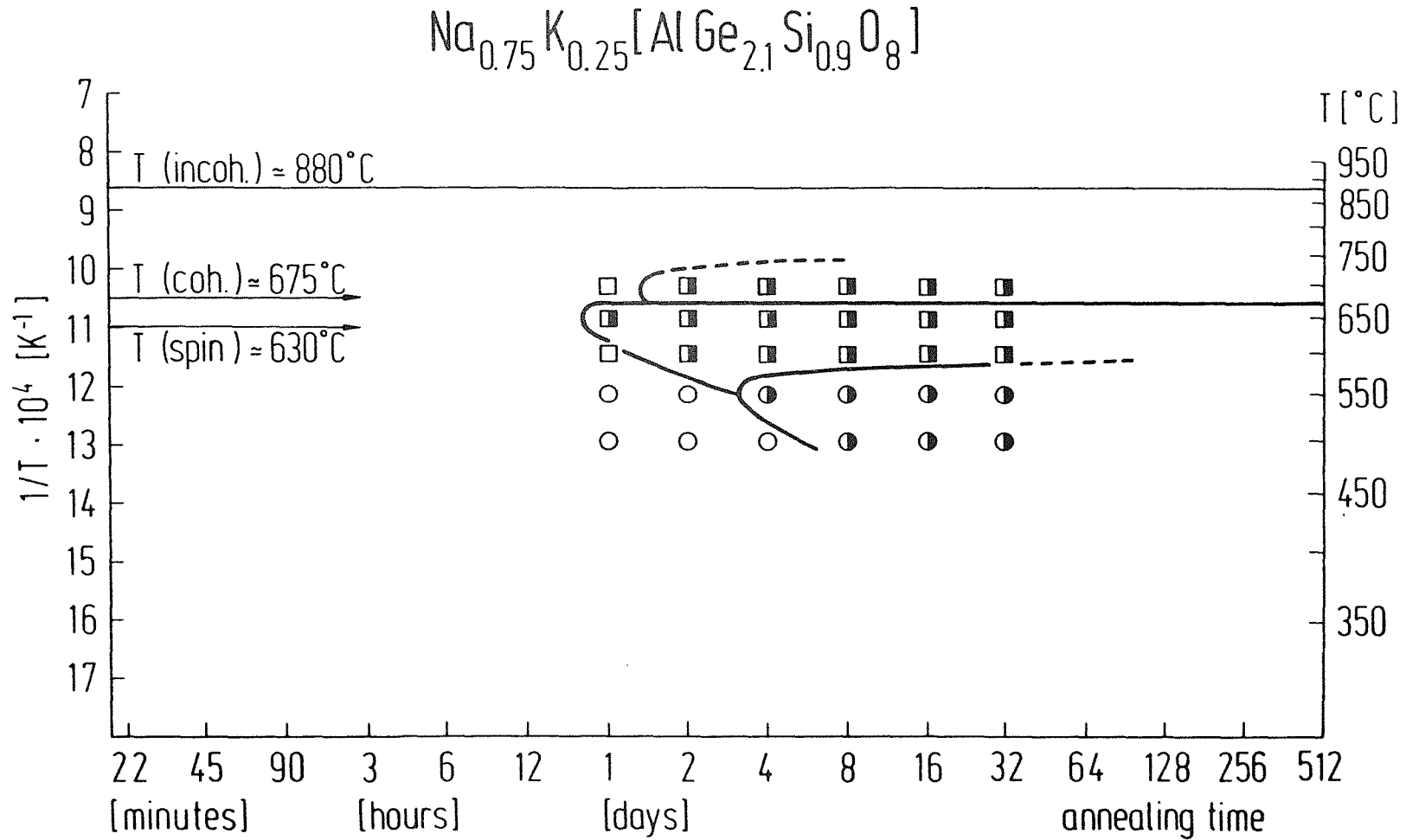


Abb. 84 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Kohärente Binode und Spinode liegen für diese Zusammensetzung bereits 45°C auseinander,
 so daß Entmischung zwischen ihnen beobachtet werden kann.
 Halbvollständige Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvollständige Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

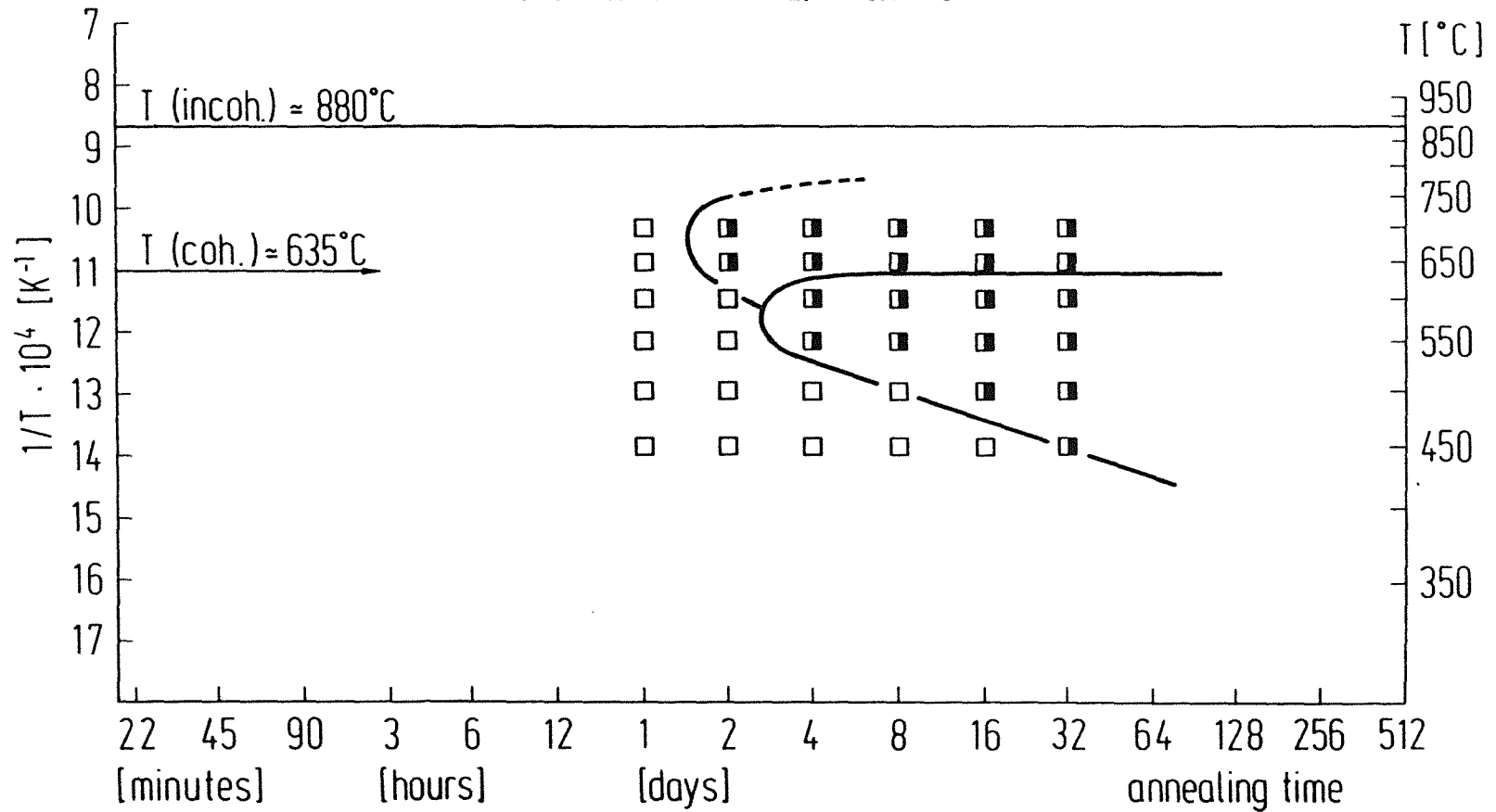


Abb. 85 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$. Diese Zusammensetzung liegt bei allen Versuchstemperaturen außerhalb der kohärenten Spinode, so daß zweiphasige Entmischung nicht beobachtet werden konnte.
 Halbvollle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

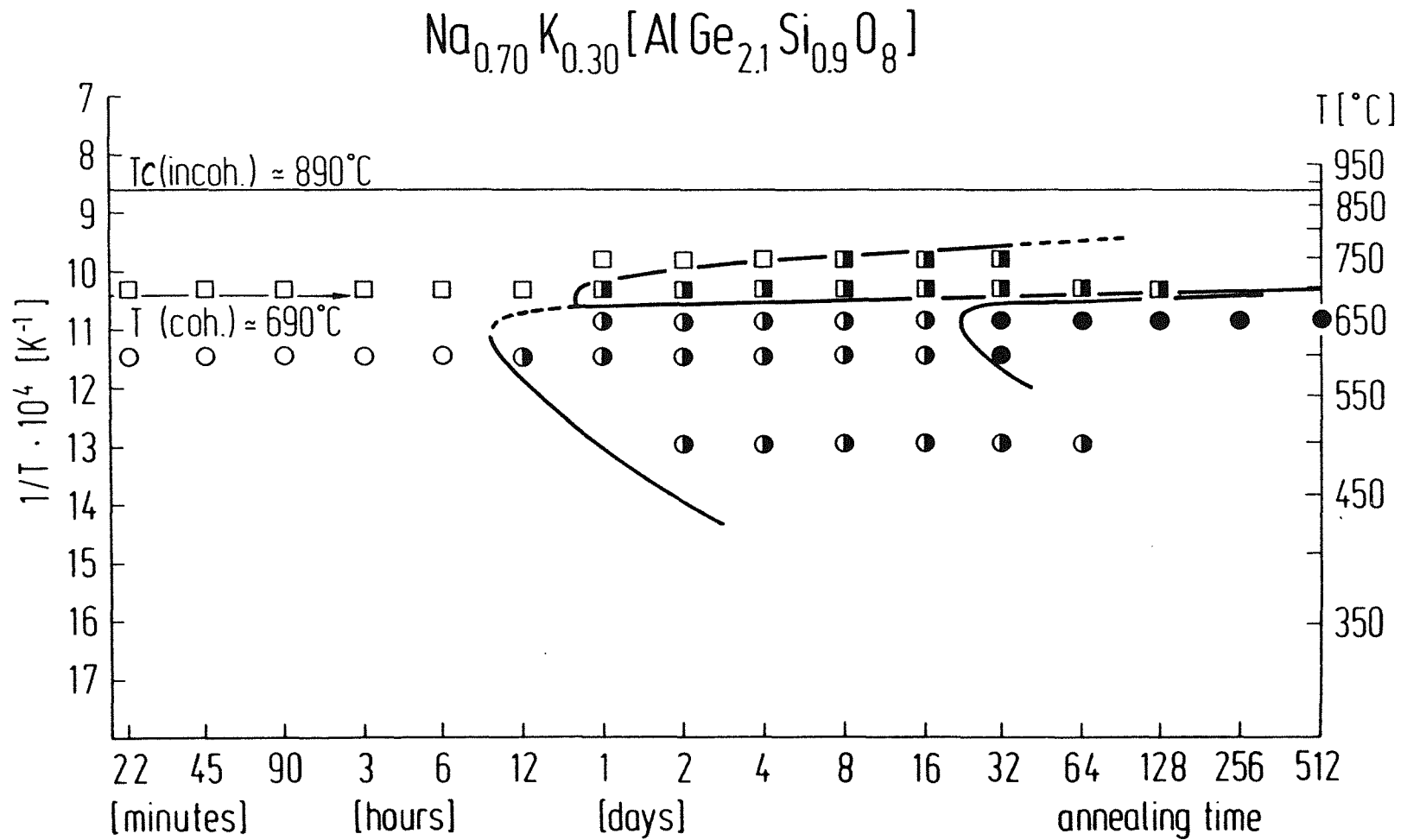


Abb. 86 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Kohärente Binode und Spinode sind für diese Zusammensetzung nicht getrennt.
 Halbvollständige Kreise : zweiphasige Entmischung
 Vollständige Kreise : vollständige, zweiphasige Entmischung
 Halbvollständige Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

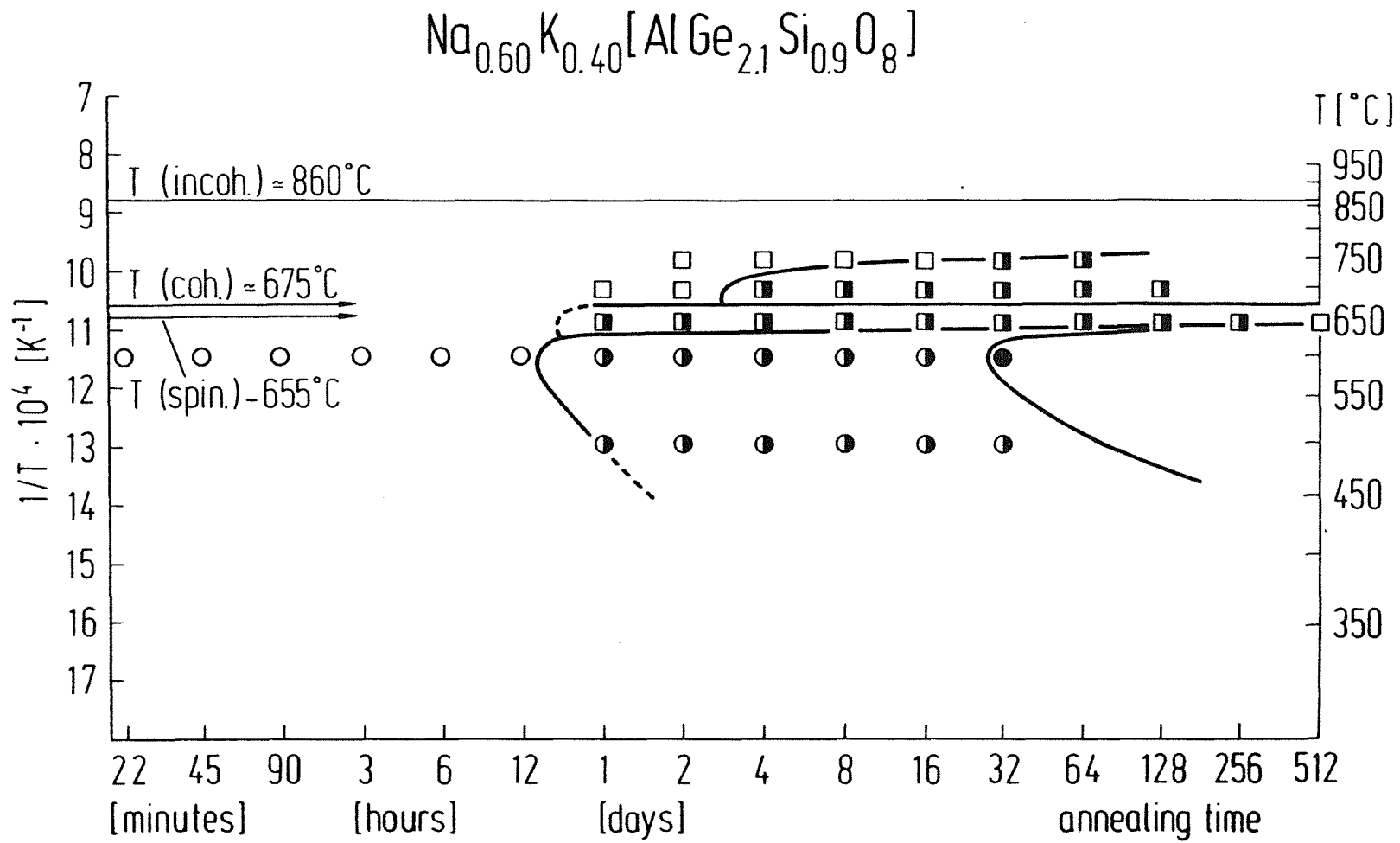


Abb. 87 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.60}\text{K}_{0.40}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Volle Kreise : vollständige, zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

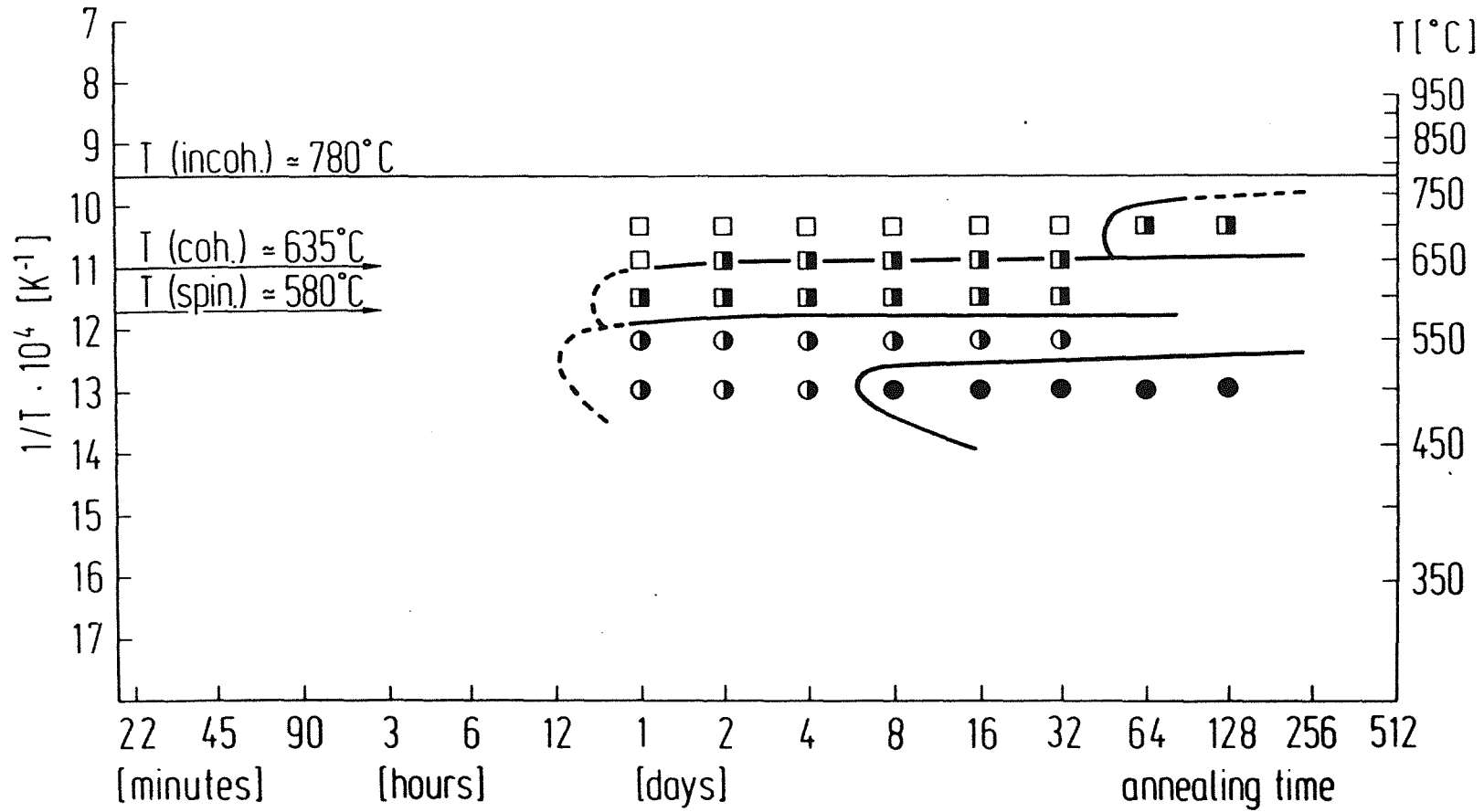


Abb. 88 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Halbvollkreise : zweiphasige Entmischung
 Vollkreise : vollständige, zweiphasige Entmischung
 Halbvollquadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

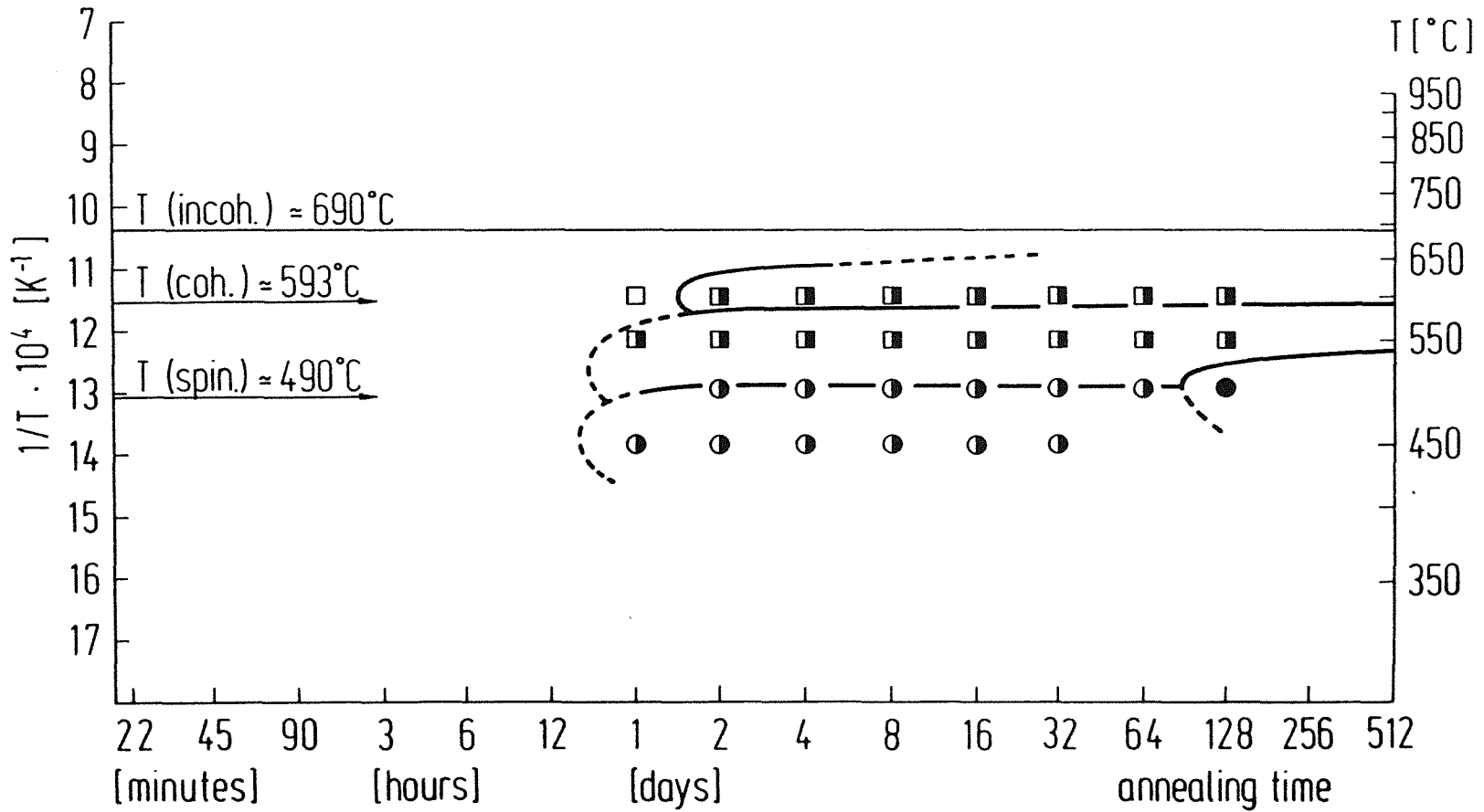


Abb. 89 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.60}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Volle Kreise : vollständige, zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit

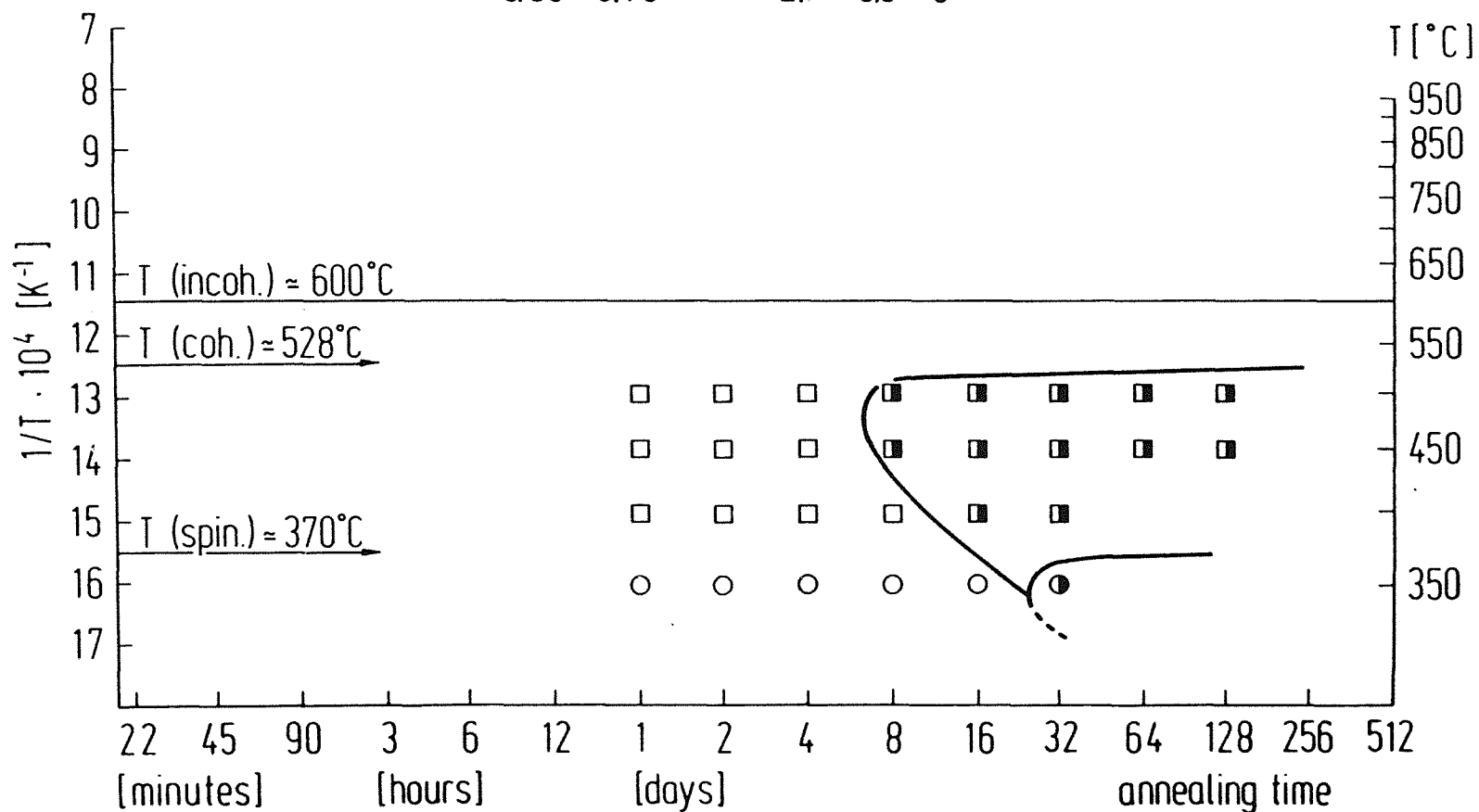


Abb. 90 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.30}\text{K}_{0.70}[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$. Zwischen kohärentem Solvus und inkohärentem Solvus konnte für diese Zusammensetzung keine Entmischung beobachtet werden.
 Halbvollle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvollle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperzeit.

Die Kurve des beobachteten Beginns der kohärenten Entmischung ist bei niedrigen Temperaturen näherungsweise eine Gerade. Folgt man den Überlegungen von BURKE (1965) bzw. PUTNIS & McCONNELL (1980), so können experimentell bestimmte TTT-Kurven zur Bestimmung von (a) der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* der Keimbildung und (b) der Aktivierungsenthalpie H_a für die Diffusion ausgewertet werden. Abb. 91 zeigt die geometrischen Zusammenhänge in einem schematischen Zeit-Temperatur-Diagramm. Für die Keimbildungsrate I gilt:

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right) \quad .$$

Unter der Annahme, daß die Umwandlungszeit t einer bestimmten Menge der Ausgangsphase umgekehrt proportional zur Keimbildungsrate ($t \approx \frac{1}{I}$) ist, folgt:

$$\ln t = \frac{\Delta G^*}{RT} + \frac{H_a}{RT} - \ln K \quad .$$

Da bei niedrigen Temperaturen, also im Bereich des linearen Teils der Kurve $\Delta G^* \approx 0$ ist, erhält man einen einfachen Ausdruck zur Berechnung der Aktivierungsenthalpie der Diffusion:

$$\frac{H_a}{R} = \frac{\Delta(\ln t)}{\Delta(1/T)} \quad .$$

Für die Entmischungsexperimente im System $(Na,K)[AlGe_{2.1}Si_{0.9}O_8]$ ergab sich für die Aktivierungsenthalpie der Diffusion ein Wert von 35kcal/mol.

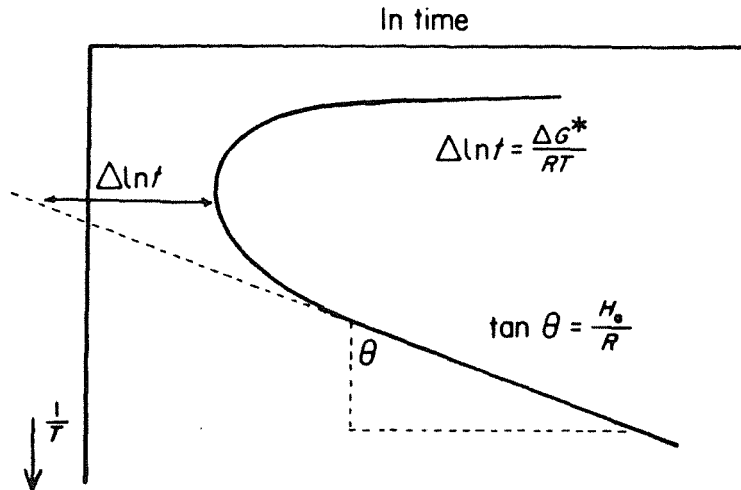


Abb. 91 Schematisches TTT-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Diffusion H_a und der freien Aktivierungsenthalpie der Keimbildung ΔG^* (PUTNIS & McCONNELL, 1980).

OWEN & McCONNELL (1974) fanden im selben Diagrammtyp für AlSi_3 -Feldspäte 55kcal/mol . YUND (1984) bestimmte $71\text{--}75\text{kcal/mol}$ aus der Temperaturabhängigkeit des Na,K-Interdiffusionskoeffizienten. Die Berechnung der Aktivierungsenthalpie für die Diffusion aus einem TTT-Diagramm fällt, wenn man die Ergebnisse von YUND und McCONNELL miteinander vergleicht, offenbar zu niedrig aus, da die Temperaturen, bei denen Entmischung experimentell in Laborzeiten gefunden wird, eventuell noch nicht exakt auf dem linearen Teil der Start-Kurve im theoretischen TTT-Diagramm liegen.

In jedem Fall aber liegt im Ge-substituierten System die Aktivierungsenergie deutlich unter der im AlSi_3 -System.

Damit stehen in Einklang:

(a) die bei längeren Temperzeiten erzielte Lamellenbreite im μm -Bereich gegenüber experimentell erzielten Lamellenbreiten von nur einigen hundert Ångström im AlSi_3 -System,

(b) die Tatsache, daß zwischen kohärentem und inkohärentem Solvus Entmischung überhaupt erreichbar ist.

Untersuchungen von LEHMANN (1986) in den Systemen $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{1,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8]$ und $(\text{Na,K})[\text{AlGeSi}_2\text{O}_8]$ lieferten Aktivierungsenergien von 47kcal/mol bzw. 62kcal/mol, die sich den Werten für das AlSi_3 - und das hier untersuchte $\text{AlSi}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}$ -System - 71 bzw. 35kcal/mol - sehr schön eingliedern.

Ein Vergleich der TTT-Diagramme der Systeme $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{1,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8]$ (Abb. 92) und $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ (Abb. 83) zeigt, daß der Bereich, in dem Entmischung nicht mehr zu erzeugen ist (offene Quadrate), mit steigendem Si-Gehalt deutlich größer wird. Auch der Beginn der Entmischung entsprechend Keimbildung und Wachstum erfolgt viel später: 16 Tage verglichen mit 6 Stunden vergehen, bevor Entmischung im Pulverdiagramm sichtbar wird. Der Beginn der spinodalen Entmischung dagegen bleibt unberührt. Dies gilt auch für das System $(\text{Na,K})[\text{AlGeSi}_2\text{O}_8]$ (Abb. 93). Hier kann jedoch Entmischung unter dem inkohärenten Solvus nicht mehr beobachtet werden.

Der Vergleich der TTT-Diagramme sowie der ermittelten Aktivierungsenergie der Na,K-Interdiffusion zeigt, daß generell mit zunehmendem Si-Gehalt die Schwierigkeit, Entmischung zu erzeugen, steigt.

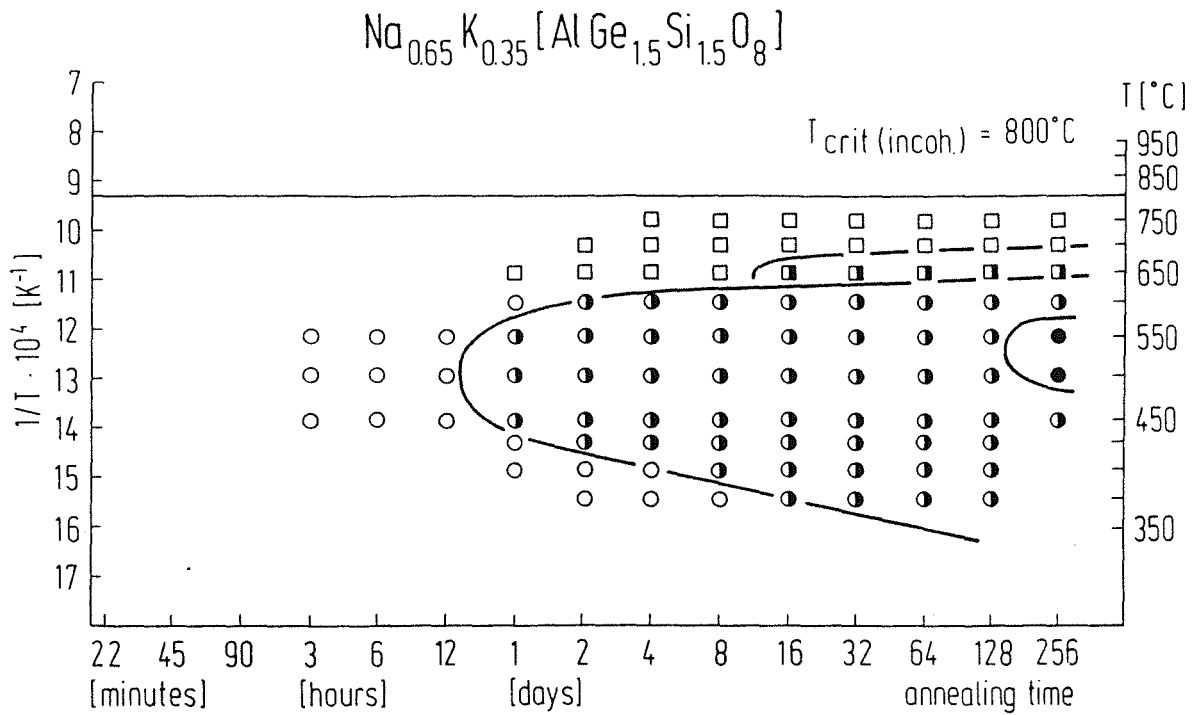


Abb. 92 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_8]$ (LEHMANN, 1986) (Symbole siehe Abb. 83-90)

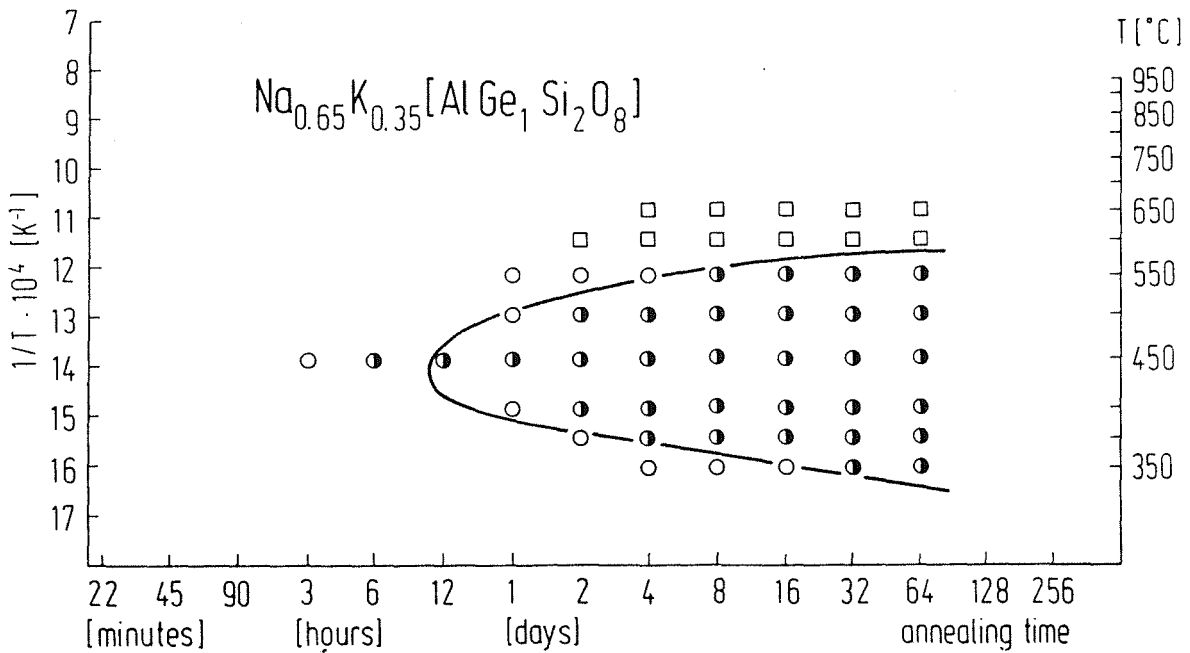


Abb. 93 TTT-Diagramm der Entmischung für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}[\text{AlGe}_1\text{Si}_2\text{O}_8]$ (LEHMANN, 1986) (Symbole siehe Abb. 83-90)

D Diskussion und Zusammenfassung

Die Untersuchung von Entmischungsvorgängen im System der natürlichen Alkalifeldspäte ist aus kinetischen Gründen auf einen engen Temperaturbereich beschränkt. Um den experimentellen Spielraum zu vergrößern, wurde im Rahmen dieser Arbeit im Ge-reichen System $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ (Hoch-Temperatur-Reihe) gearbeitet. Bei vollständiger Substitution des Si durch Ge schneiden sich Solvus und Soliduskurve, so daß keine durchgehende Reihe homogener Mischkristalle als Ausgangssubstanzen synthetisiert werden kann. Bei Ersatz von 70 Atom% Si durch Ge sind aber Solvus und Soliduskurve hinreichend getrennt, so daß Mischkristalle aus stöchiometrisch zusammengesetzten Gläsern bei 920°C , 1bar kristallisiert werden konnten.

Als Bezugsrahmen wurde zunächst der *strain*-freie Solvus bestimmt. Dazu wurden mechanische Gemenge der Na- und K-Endglieder im Molverhältnis 65:35 im Temperaturbereich von 350 – 850°C homogenisiert. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen wurden mit Hilfe eines Eichdiagrammes aus den Lagen der (201) -Pulverbeugungslinien bestimmt, die empfindlich auf Änderungen des K-Gehaltes reagieren. Unter Verwendung von Zwei-Parameter-Margulesgleichungen wurde eine "Least-Squares"-Solvuskurve durch die Datenpunkte gelegt. Es resultierte eine kritische Temperatur von 880°C und eine kritische Zusammensetzung von 29.4mol% K-Feldspat. Verglichen mit dem System der AlSi_3 -Alkalifeldspäte verschiebt sich die Mischungslücke um ca. 230°C zu höheren Temperaturen.

Um Aussagen über einen eventuellen Einfluß unterschiedlicher Symmetrie der Entmischungs-Partner auf den Verlauf der Entmischung machen zu können, wurde die Kurve der displaziven Transformation aus Pulverheizaufnahmen mit der Guinier-Simon-Kamera bestimmt. Hierzu wurde die Winkeldifferenz zwischen einem Paar von pseudosymmetrischen Reflexen, $\Delta\bar{1}12 = 2\theta(\bar{1}12) - 2\theta(11\bar{2})$, gegen die Temperatur aufgetragen. Der Vergleich mit den Randsystemen $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$ zeigt, daß sich die Kurve der displaziven Transformation mit zunehmender Ge-Substitution zu K-reicheren Zusammensetzungen hin verschiebt.

Abb. 94 zeigt das Phasendiagramm des Systems $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ mit allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen. Aus den Entmischungs- und Homogenisierungsversuchen geht hervor, daß Entmischung sowohl unter der kohärenten Spinode - wie in Experimenten an $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ -Feldspäten - als auch zwischen kohärenter Spinode und kohärentem Solvus sowie zwischen kohärentem Solvus und *strain*-freiem Solvus auftritt - im Gegensatz zu Experimenten an $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ -Feldspäten.

Entsprechend der Anzahl der beobachteten $(\bar{2}01)$ -Linien für neugebildete Entmischungsphasen in Röntgen-Pulveraufnahmen lassen sich zwei Arten der Entmischung unterscheiden:

(1) Zweiphasige Entmischung (halbvolle Kreise in Abb. 94).

Durch lamellaren Zerfall des ganzen Kornes oder einzelner Kornbereiche entstehen schmale, parallel verlaufende, dicht nebeneinanderliegende Na- bzw. K-reiche Lamellen. Die Lamellenbreite nimmt mit steigender Temperatur und Temperdauer zu. In einigen Fällen konnten bei verhältnismäßig kurzen Temperzeiten - z.B. 32 Tage bei 600°C - Lamellenbreiten von

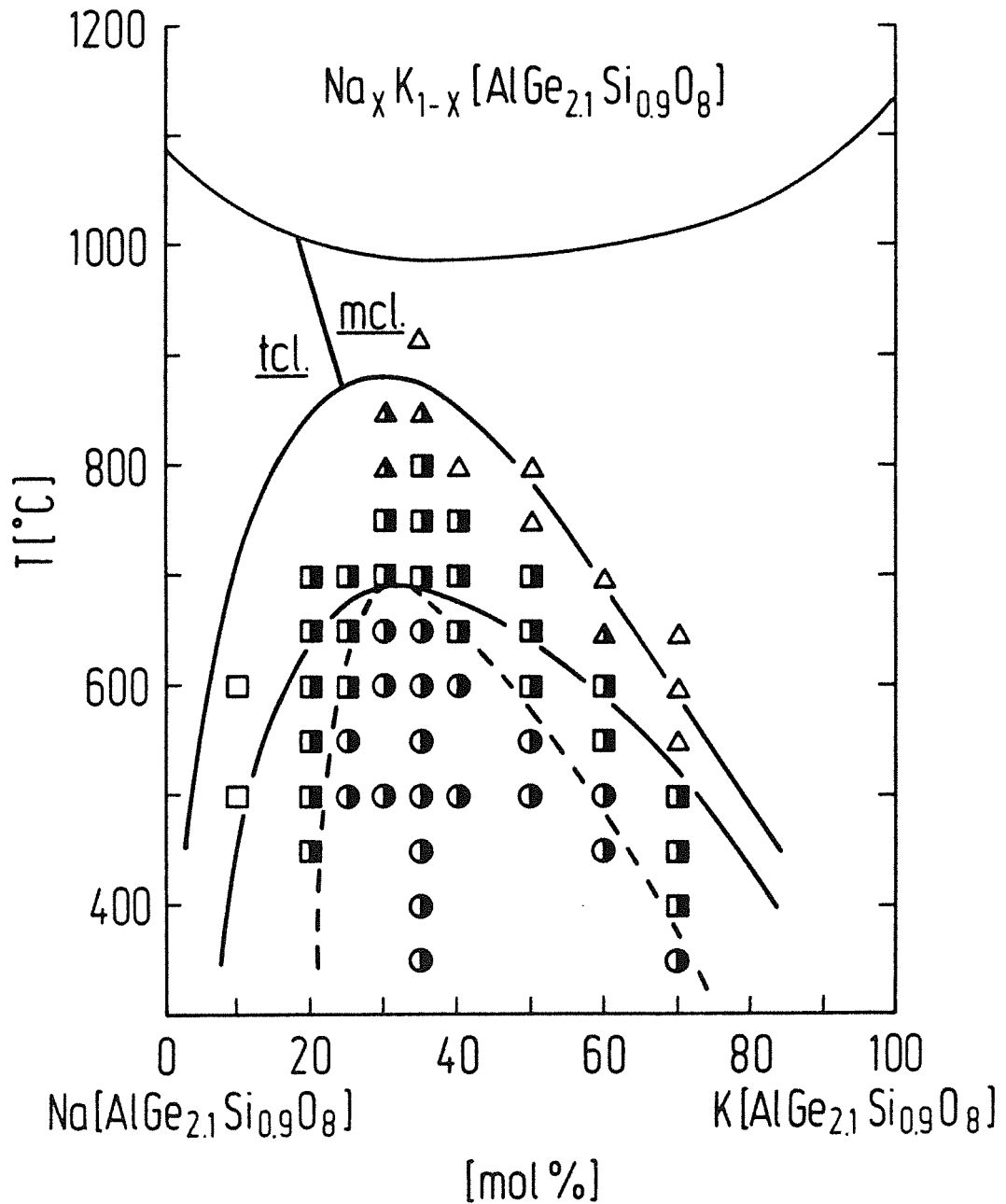


Abb. 94 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$.
 Gesamtheit der Entmischungs- und Homogenisierungsversuche.
 Halbvolle Kreise : zweiphasige Entmischung
 Halbvolle Quadrate : einphasige Entmischung
 Offene Symbole : keine Entmischung während der Temperaturzeit
 Halbvolle Dreiecke : bei der Re-Homogenisierung entmischte Proben
 Gestrichelte Kurve : kohärente Spinode
 Ausgezogene Kurven: kohärenter- bzw. *strain*-freier Solvus

$>2\mu\text{m}$ gemessen werden. Verglichen mit den AlSi_3 -Feldspäten sind die Lamellen ungefähr um den Faktor 20 breiter ($\approx 50\text{nm}$ verglichen mit $1\mu\text{m}$). Die hier lichtmikroskopisch beobachteten Entmischungsgefüge entsprechen den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in der Literatur.

Detaillierte Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop und Beobachtungen in Röntgen-Einkristallaufnahmen zeigen, daß die Lamellen kohärent verwachsen sind. Für Temperaturen $<500^\circ\text{C}$ konnte für die untersuchten Alkalifeldspäte, wie von YUND (1975b) für AlSi_3 -Feldspäte beschrieben, ein Fluktuationsstadium beobachtet werden. Die Fluktuationen sind so regelmäßig, daß in Beugungsaufnahmen die Hauptreflexe von Satelliten begleitet sind. Die Wellenlänge der Fluktuationen lag bei etwa 150\AA . Bei Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$ wurde dieses Stadium nicht gefunden. Möglich wäre, daß das Fluktuationsstadium bei diesen relativ hohen Temperaturen so schnell durchschritten wird, daß es in den erprobten Temperzeiten nicht erfaßt wurde. Man muß auch grundsätzlich damit rechnen, daß beide Entmischungsmechanismen - Keimbildung/Wachstum und spinodaler Zerfall - konkurrierend nebeneinander auftreten können.

Mit Röntgen-Einkristall- und TEM-Untersuchungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß dem Satellitenstadium ein Frühstadium der Entmischung vorausgeht, in dem, bedingt durch die Bildung trikliner Na- und monokliner K-reicher Konzentrationsbereiche, das Gefügebild einander durchdringende Albit- und Periklinverzwillingung zeigt. Trotz unterschiedlicher Symmetrie der Entmischungslamellen ist durch diese strukturelle Variation eine kohärente Verwachsung möglich.

Durch die kohärente Verwachsung sind die Strukturen der Entmischungskörper elastisch verspannt. Die Auswertung der Gittermetrik führt deshalb zu scheinbaren Zusammensetzungen der Entmischungslamellen und damit zu

einem *scheinbaren* kohärenten Solvus.

Dieser Solvus läßt sich näherungsweise korrigieren, wenn man die Methode von YUND & TULLIS (1983) auf die Ge-substituierten Alkalifeldspäte überträgt. Die Korrektur fällt jedoch, gemessen an der Lage der Temperproben im Phasendiagramm, etwas zu gering aus. Dies ist zu erwarten, denn in den Na- und K-reichen Lamellen von $\text{AlSi}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}$ -Feldspäten ist der prozentuale Unterschied der Gitterkonstanten parallel zur Verwachsungsebene (b und $\approx c$) um den Faktor 1.5 größer als bei AlSi_3 -Feldspäten. In diesen ist deshalb die metrische Verzerrung in der Verwachsungsebene geringer, und damit fällt auch die notwendige Korrektur kleiner aus.

Die Grenzkurve zwischen zwei- und einphasiger Entmischung wird als kohärente Spinode interpretiert: (1) Ihre Lage ist zentral, (2) das Gefügebild wechselt an dieser Grenze von engständigen, lamellaren zu weitständigen, linsenförmigen Entmischungskörpern, (3) die Entmischungsprodukte sind kohärent verwachsen, und (4) die Berechnung des kohärenten Solvus aus den Daten dieser Grenzkurve führt zu einem Solvus, der etwas innerhalb des nach YUND und TULLIS (1983) korrigierten Solvus liegt.

Die Berechnung des Solvus aus den Daten der Spinode führt auf eine kritische Temperatur von 690°C und eine kritische Zusammensetzung von 31.7mol% K-Feldspat.

Eine Überprüfung der Solvuslage durch Homogenisierung entmischter Proben bei Temperaturen oberhalb des kohärenten Solvus bestätigt die Berechnung und damit gleichzeitig die Interpretation der Grenzkurve als kohärente Spinode.

Die direkte Analyse der Entmischungslamellen mit Hilfe eines an das Transmissionselektronenmikroskop angeschlossenen energiedispersiven Systems steht ebenfalls in Einklang mit der berechneten Solvuslage.

Solche Messungen konnten allerdings nur in wenigen Fällen hinreichend verlässlich durchgeführt werden, da aufgrund der geringen Kristallgröße ausschließlich nicht-orientierte Dünnschliffe für die Untersuchungen zur Verfügung standen. Orientierungen der a^*b^* -Ebene in geeigneter Position zum Detektorkristall konnten nur in seltenen Fällen gefunden werden.

Der Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen des *strain*-freien Solvus und des kohärenten Solvus steigt von 80°C auf 190°C, wenn 70 Atom% Si durch Ge ersetzt werden, was ebenfalls darauf zurückzuführen sein dürfte, daß mit wachsendem Ge-Gehalt die metrische Verzerrung in der Verwachsungsebene steigt.

(2) Einphasige Entmischung (halbvolle Quadrate in Abb. 94).

In der Ausgangsmatrix entmischen je nach Lage der Probe im Phasendiagramm K-reiche oder Na-reiche Lamellen: K-reiche bei Ausgangszusammensetzungen mit ≥ 75 mol% Na-Feldspat, Na-reiche bei ≥ 75 mol% K-Feldspat. In den Röntgen-Pulveraufnahmen erscheint nur eine zusätzliche ($\bar{2}01$)-Linie. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Entmischungsgefüge zeigen einzelne, kurze, linsenförmige Entmischungskörper in der Matrix. Die Lamellen liegen parallel, aber in relativ großem Abstand zueinander. Das Gefügebild entspricht einem Keimbildungs/Wachstumsmechanismus.

Das Erscheinungsbild des Entmischungsgefüges ist für alle einphasig entmischten Proben gleich. Die Bestimmung der Zusammensetzungen aus den ($\bar{2}01$)-Reflexlagen führt jedoch auf zwei zu unterscheidende Fälle:

(a) Unterhalb des kohärenten Solvus entmischen die Proben entweder K- oder Na-reiche Lamellen, deren Zusammensetzungen, wie die der zweiphasig entmischten Lamellen, auf dem scheinbaren kohärenten Solvus liegen.

Die Entmischungslamellen sind ebenfalls kohärent verwachsen, sie sind jedoch entsprechend ihrem Gefüge nach einem Keimbildungs-/Wachstums-Mechanismus entstanden. Die Keime wurden offensichtlich sowohl homogen als auch heterogen gebildet.

(b) Bei Proben zwischen kohärentem und *strain*-freiem Solvus liegen die Zusammensetzungen der Entmischungsprodukte auf dem inkohärenten Solvus. Die Matrixzusammensetzungen haben sich dagegen während des Entmischungsprozesses nur wenig geändert.

Die Kinetik des Entmischungsprozesses wurde in Anlehnung an die Arbeiten von BURKE (1965) sowie THOMPSON & WALDBAUM (1969) aus TTT-Diagrammen am Beispiel der Proben mit 35mol% K-Feldspat ermittelt. Tabelle 4 zeigt die berechnete Aktivierungsenthalpie für unterschiedliche Si:Ge Verhältnisse.

Tabelle 4 Aktivierungsenergien von Na,K-Feldspäten mit verschiedenen Si:Ge-Verhältnissen

Zusammensetzung	Aktivierungsenergie	Literaturangabe
$(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8]$	35±10kcal/mol	diese Arbeit
$(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_8]$	47±10kcal/mol	LEHMANN (1986)
$(\text{Na,K})[\text{AlGeSi}_2\text{O}_8]$	67±10kcal/mol	LEHMANN (1986)
$(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	71-75kcal/mol	YUND (1983)
$(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	55kcal/mol	OWEN & McCONNELL (1974)

Durch die Ge-Substitution wird die Aktivierungsenthalpie der Entmischung deutlich gesenkt. Der Einfluß der Ge-Substitution zeigt sich besonders klar bei einphasiger Entmischung zwischen *strain*-freiem Solvus und kohärentem Solvus. Erst bei einem Ersatz von 50% Si durch Ge wurde Entmischung in diesem Bereich überhaupt beobachtet (LEHMANN, 1986). Wächst der Ge-Gehalt von 50 auf 70%, beschleunigt sich der Entmischungsbeginn von 16 Tagen auf 6 Stunden.

Die Ursache für die Erhöhung des Diffusionsvermögens und der Einfluß der Packungsdichte des Tetraeder-Gerüsts muß durch strukturelle Vergleiche noch geklärt werden. Ein wesentlicher Anteil in der Begünstigung der kinetischen Verhältnisse liegt sicherlich in der Verschiebung der Mischungslücke zu höheren Temperaturen und der damit verbundenen größeren Nähe zur Soliduskurve des Systems.

E L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

BARTH, T.F.W. (1934)

Polymorphic phenomena and crystal structure.

Amer. J. Sci., 27, No. 160, 273-286

BECKER, R. (1937)

Über den Aufbau linearer Legierungen.

Z. Metallk., 29, 245

BIEDL, A. (1967)

Programm zur Bestimmung des Pulverdiagramms aus Gitterkonstanten.

Inst. f. Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum

BURKE, J. (1965)

The kinetics of phase transformation in metals.

Pergamon Press, Oxford

BURNHAM, C.W. (1963)

IBM computer program for least squares refinement of crystallographic lattice constants.

Geophys. Lab. Carnegie Inst., Washington D.C., Yearbook 61, 132-135

(übersetzt in FORTRAN IV für das System IBM 360/50 von

A. Biedl, 1968)

CAHN, J.W. (1968)

Spinodal decomposition.

Transactions of the metallurgical Society of AIME, 242, 166-180

FLÖGEL, J. (1986)

Struktur und T-Kationenverteilung in Feldspäten Na[AlSiGe₂O₈].

Diplomarbeit, Inst. f. Mineralogie, Münster

KAIPING, A. (1986)

A TURBO-PASCAL program to calculate binary solvi from two-phase data using Margules' formalism.

Inst. f. Mineralogie, Münster

KIMBERLEY, M.M. (1980)

Solvus: a FORTRAN IV program to calculate solvi for binary isostructural cristalline solutions.

Computers & Geoscience, 6, 237-266

KROLL, H. (1968)

Programm zur Dehnungs-Schrumpfungskorrektur von Röntgenpulverfilmen.

Inst. f. Mineralogie, Münster

KROLL, H. (1980)

Struktur und Metrik der Feldspäte.

Habilitationsschrift im Fachbereich Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster

KROLL, H. (1984)

Thermal expansion of alkali feldspars.

In: Feldspars and Feldspathoids

W.L. Brown (ed.), NATO ASI, Series C, 137, 163-205

D. Reidel Publishing Company, Dordrecht

KROLL, H., BAMBAUER, H.-U. und SCHIRMER, U. (1980)

The high albite-monalbite transition.

Amer. Mineral., 65, 1192-1211

KROLL, H., SCHMIEMANN, I. und VON COLLN, G. (1986)

Feldspar solid solutions.

Amer. Mineral., 71, 1-16

LAVES, F. (1952)

Phase relations of the alkali feldspars. I. Introductory remarks.
II. The stable and pseudostable phase relations in the alkali
feldspar system.

J. Geol., 60, 436-450, 549-574

LAVES, F. und SOLDATOS, K. (1963)

Die Albit/Mikroklin-Orientierungsbeziehungen in Mikroklinperthiten
und deren genetische Deutung.

Z. Kristallogr., 118, 69-102

LEHMANN, A. (1986)

(Na,K)-Entmischung in synthetischen Feldspäten der Zusammensetzung
(Na,K)[AlGe_{1.5}Si_{1.5}O₈] und (Na,K)[AlGeSi₂O₈].

Diplomarbeit, Inst. f. Mineralogie, Münster

MALLEY, J. und DISSANAYAKE, C.B. (1985)

Geochemische Untersuchungen an Mondstein-Perthiten aus Sri Lanka
und Indien.

Fortschr. d. Mineralogie, 63, Bh.1, 186

MARGULES, M. (1895)

Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen.

Sitzungsber., Akad. Wiss. Wien, 104, 1243-1278

McCONNELL, J.D.C. (1971)

Electron-optical study of phase transformation.

Mineral. Mag., 38, 1-20

McLAREN, A.C. (1984)

Transmission electron microscope investigations of the
microstructures of microclines.

In: Feldspars and Feldspathoids

W.L. Brown (ed.), NATO ASI, Series C, 137, 373-409

D. Reidel Publishing Company, Dordrecht

ORVILLE, P.M. (1967)

Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series.

Amer. Mineral., 52, 55-86

OWEN, D.C. und McCONNELL, J.D.C. (1974)

Spinodal unmixing in an alkali feldspar.

In: The Feldspars; W.S. MacKenzie und J. Zussman, Eds., 424-439, Manchester University Press, Manchester

PENTINGHAUS, H. (1980)

Polymorphie in den feldspatbildenden Systemen

$A^+T^{3+}T_3^{4+}O_8$ und $A^{2+}T_2^{3+}T_2^{4+}O_8$ Alkali- Und Erdalkali-, Bor-,

Aluminium-, Gallium-, Eisen-Silikate und -Germanate.

Habilitationsschrift im Fachbereich Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

PENTINGHAUS, H. und BAMBAUER, H.-U. (1971)

Substitutions of Al(III), Ga(III), Fe(III) and Si(IV), Ge(IV) in synthetic alkali feldspars.

N. Jb. Mineral. Mh., 416

PREDEL, B. (1982)

Heterogene Gleichgewichte. Grundlagen und Anwendungen.

Steinkopff Verlag Darmstadt

PUTNIS, A. und McCONNELL, J.D.C. (1980)

Principles of mineral behaviour.

Geoscience Texts, 1, Blackwell Scientific Publications

ROBIN, P.-Y.F. (1974)

Stress and strain in cryptoperthitic lamellae and the coherent solvus of alkali feldspars.

Amer. Mineral., 59, 1299-1318

- RYZHOVA, T.V. und ALEKSANDROV, K.S. (1965)
The elastic properties of potassium-sodium feldspar.
Akad. Nauk SSSR, Bull. Geophys. Ser., 1
- SALJE, E. und KUSCHOLKE, B. (1984)
On the structural phase transitions in alkali feldspars.
Bull. Mineral., 107, 539
- SIPLING, P.J. und YUND, R.A. (1976)
Experimental determination of the coherent solvus for sanidine-high albite.
Amer. Mineral., 61, 897-906
- SHANNON, R.D. und PREWITT, C.T. (1969)
Effective ionic radii in oxides and fluorides.
Acta Crystallogr., 25, 925-946
- SMITH, J.V. (1974)
Feldspar Minerals.
I. Crystal structure and physical properties.
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- SMITH, P. und PARSONS, I. (1974)
The alkali-feldspar solvus at 1 kilobar water vapour pressure.
Mineral. Mag., 39, 747-767
- THOMPSON, J.B. (1967)
Thermodynamic properties of simple solutions.
In: P.H. Abelson (ed.); Researches in Geochemistry II, 340-361
John Wiley and Sons, New York
- THOMPSON, J.B. und WALDBAUM, D.R. (1969)
Analysis of the two-phase region halite-sylvite in the system NaCl-KCl.
Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 671-690

TULLIS, J. (1975)

Elastic strain effects in coherent perthitic feldspars.

Contrib. Mineral. Petrol., 49, 83-91

YUND, R.A. (1975a)

Subsolidus phase relations in the alkali feldspars with emphasis on coherent phases.

Mineral. Soc. Am., Short Course Notes, 2, ed. by P.H. Ribbe

YUND, R.A. (1975b)

Microstructure, kinetics, and mechanisms of alkali feldspar exsolution.

Mineral. Soc. Am., Short Course Notes, 2, ed. by P.H. Ribbe

YUND, R.A. (1983)

Microstructure, kinetics, and mechanisms of alkali feldspar exsolution.

In: Feldspar Mineralogy

Reviews in Mineralogy, 2, ed. by P.H. Ribbe

YUND, R.A. (1984)

Alkali feldspar exsolution: kinetics and dependence on alkali interdiffusion.

In: Feldspars and Feldspathoids, NATO ASI, Series C, Vol. 137

W.L. Brown, Ed., 281-315

YUND, R.A. und TULLIS, J. (1983)

Strained cell parameters for coherent lamellae in alkali feldspars and iron-free pyroxenes.

N. Jb. Mineral., Mh.1, 22-34

F ANHANG

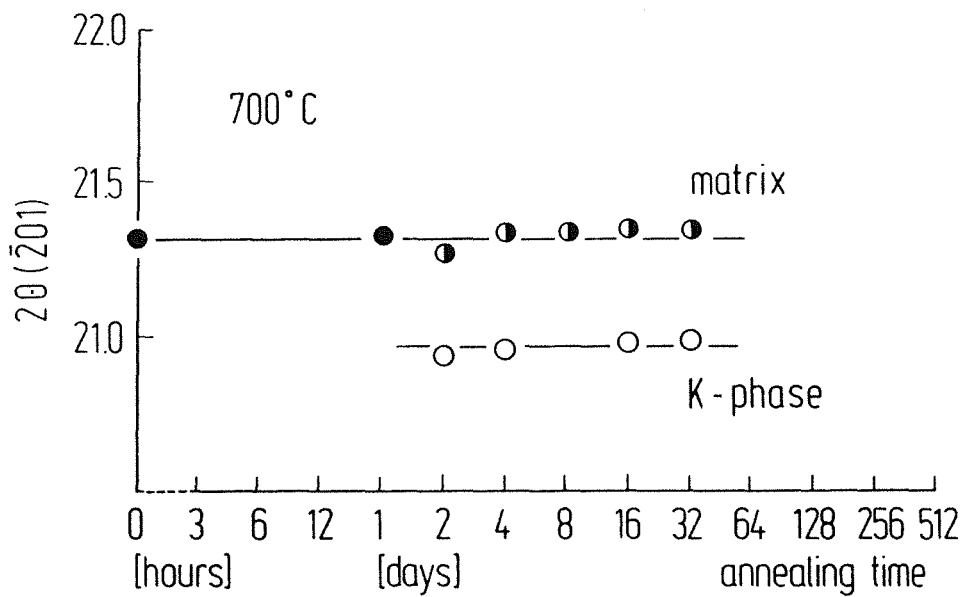
I. $(\bar{2}01)$ -REFLEXLAGEN IM SYSTEM $(\text{Na,K})[\text{AlGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8]$ IN
ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERZEIT FÜR DIE ZUSAMMENSETZUNGEN
MIT 20, 30, 40, 50, 60 UND 70mol% K-FELDSPAT.

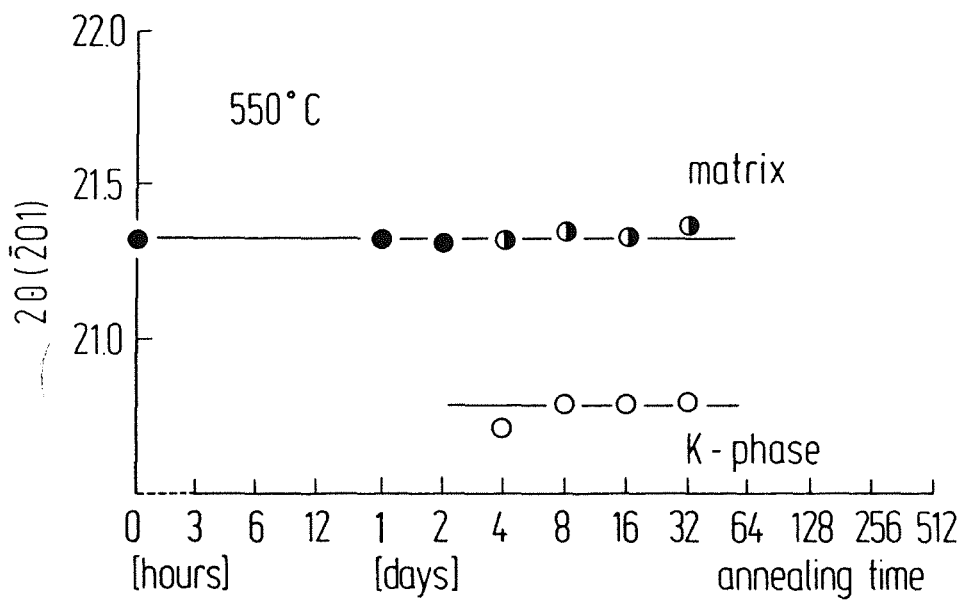
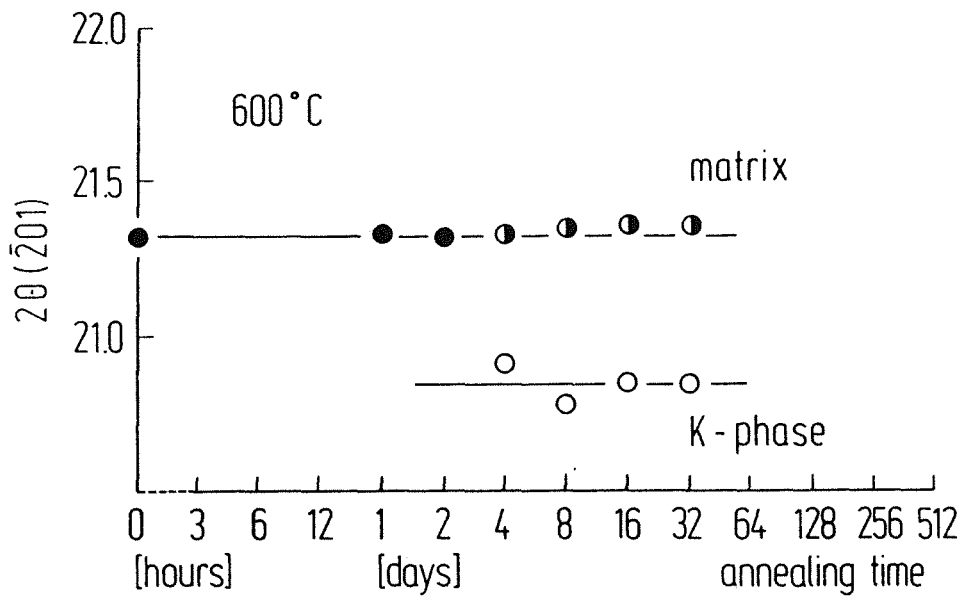
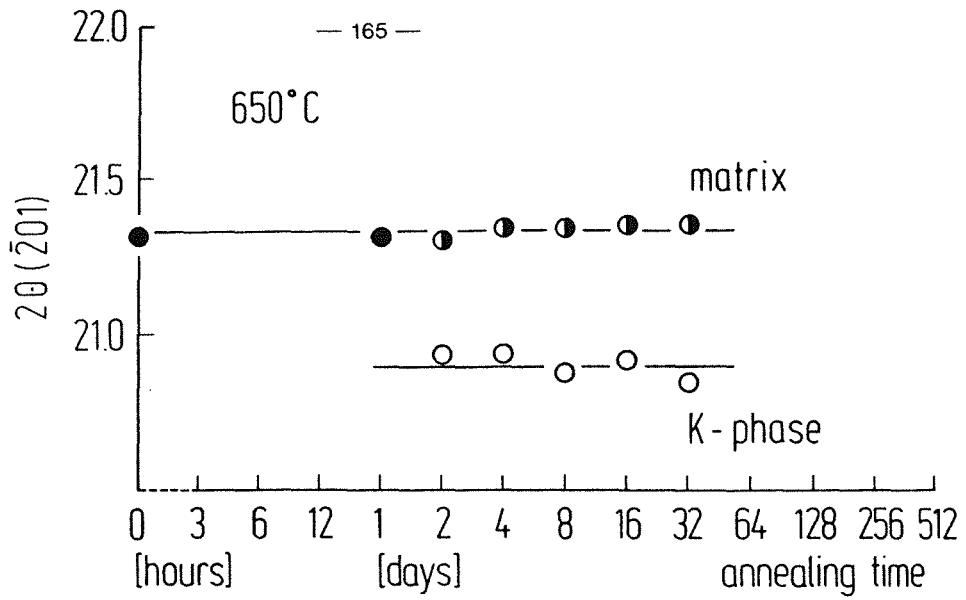
Bedeutung der Symbole:

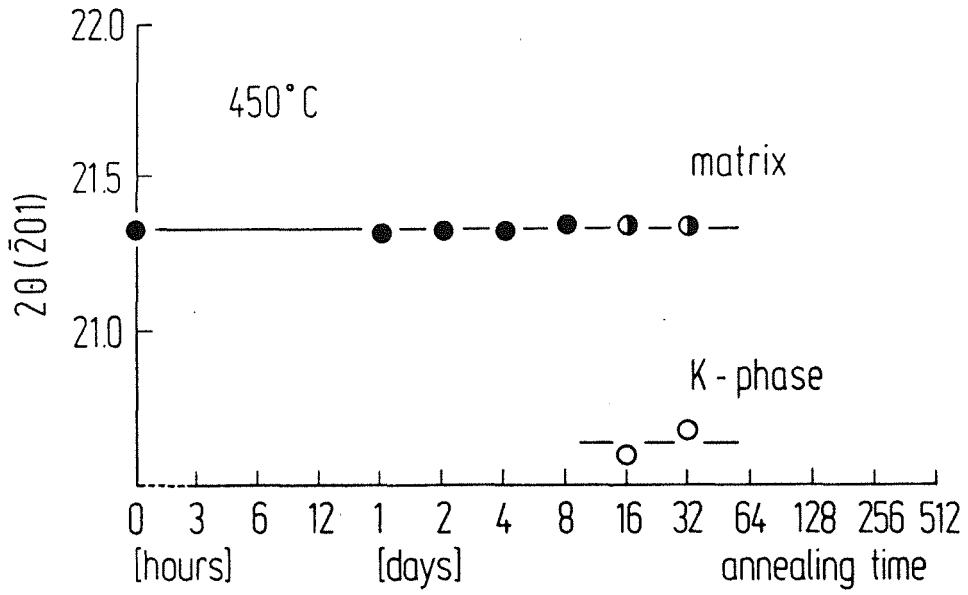
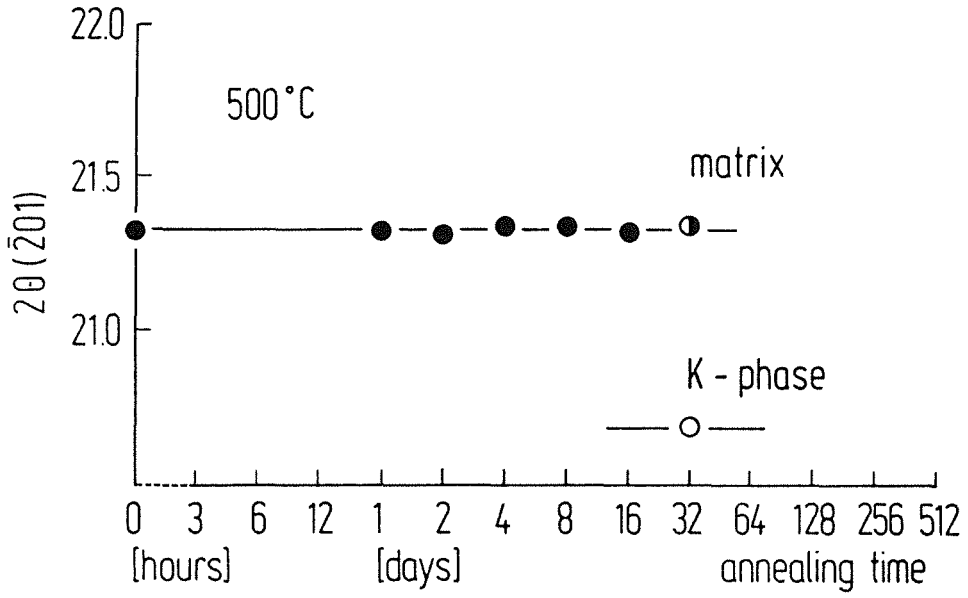
Volle Kreise : unentmischte Ausgangssubstanz

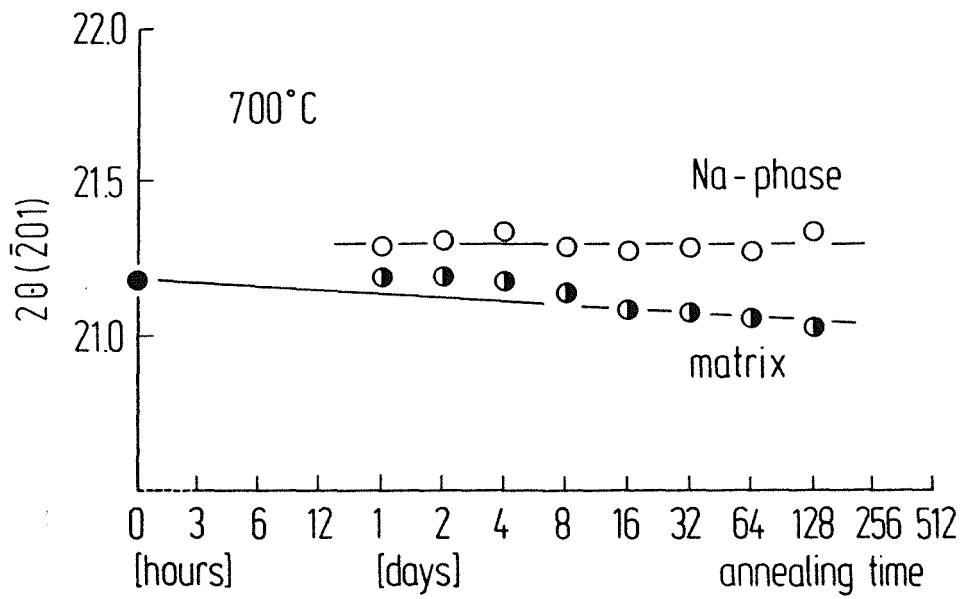
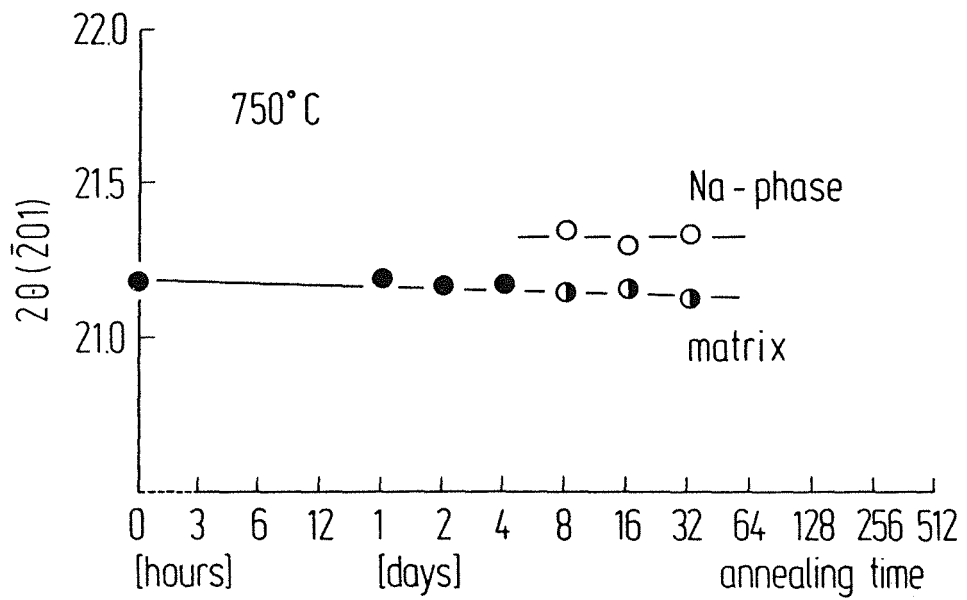
Halbvolle Kreise : teilweise entmischte Ausgangssubstanz

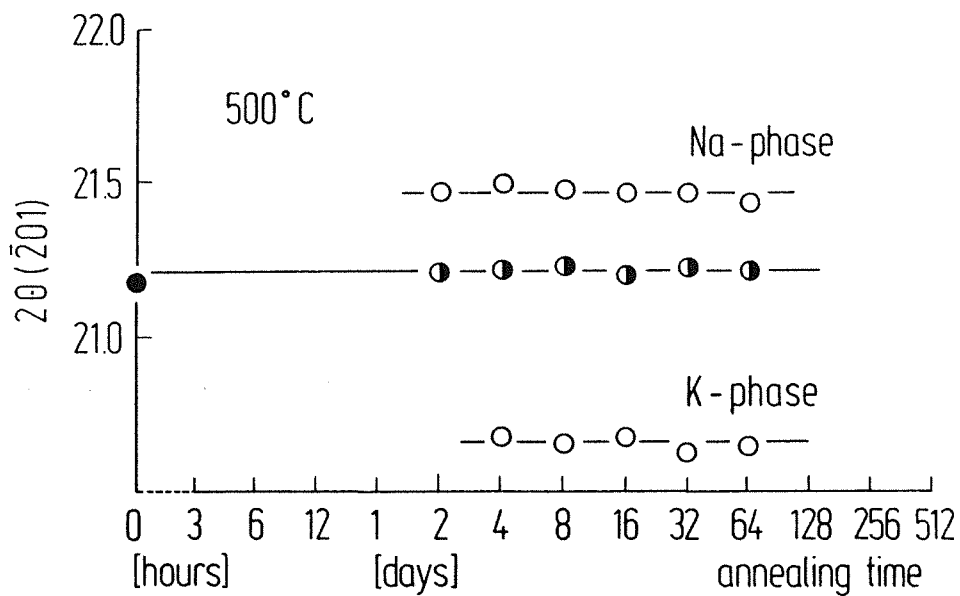
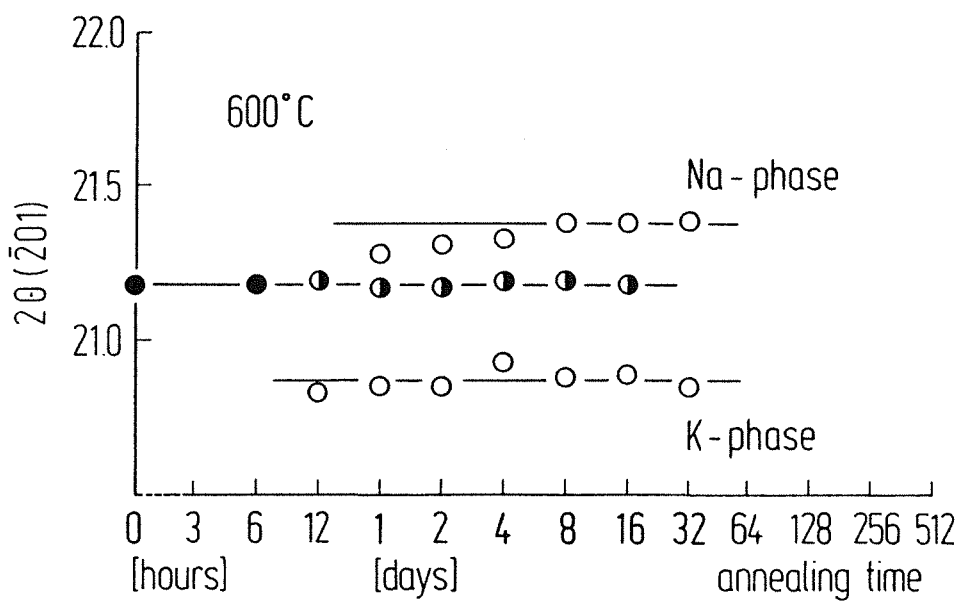
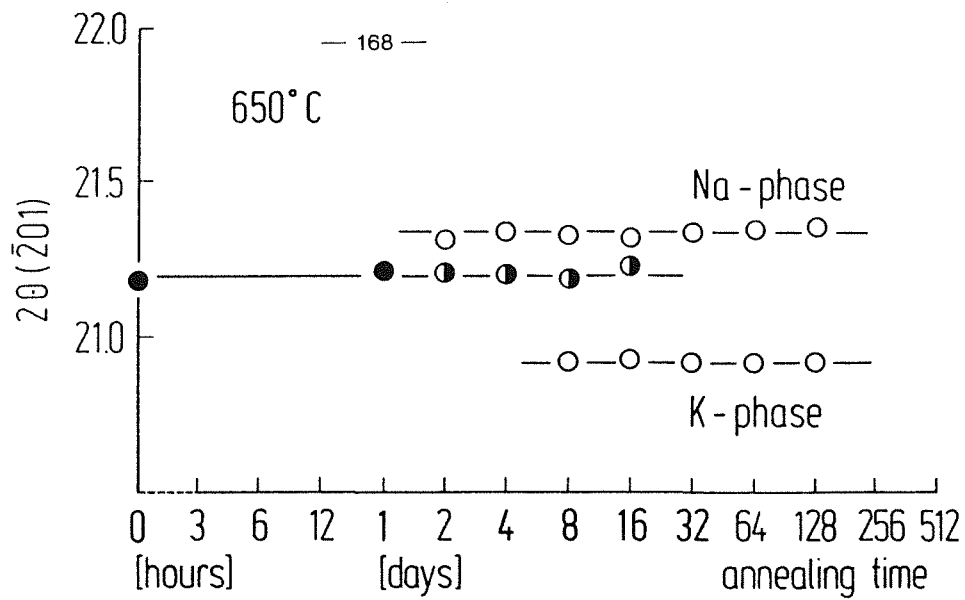
Offene Kreise : entmischte Phasen

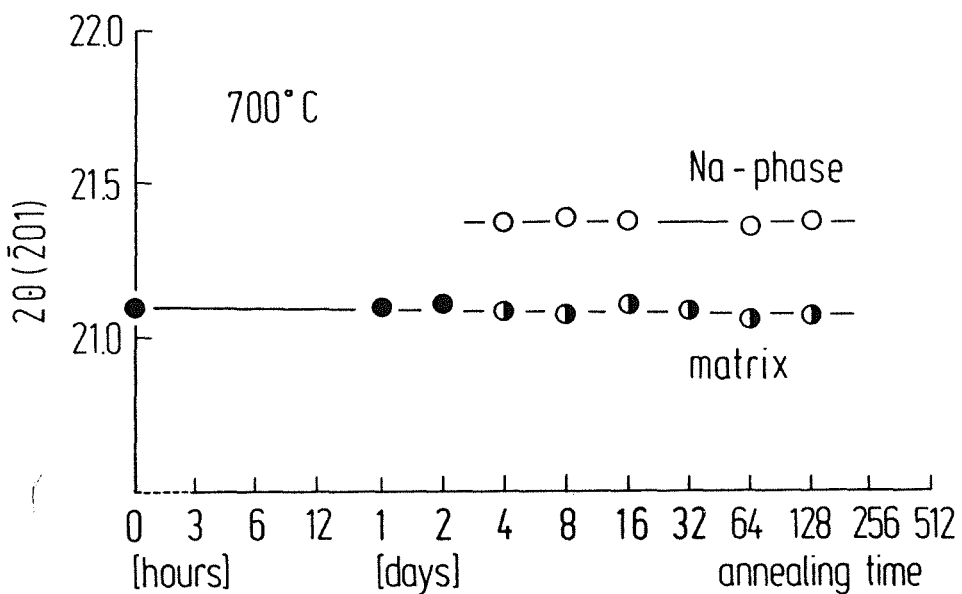
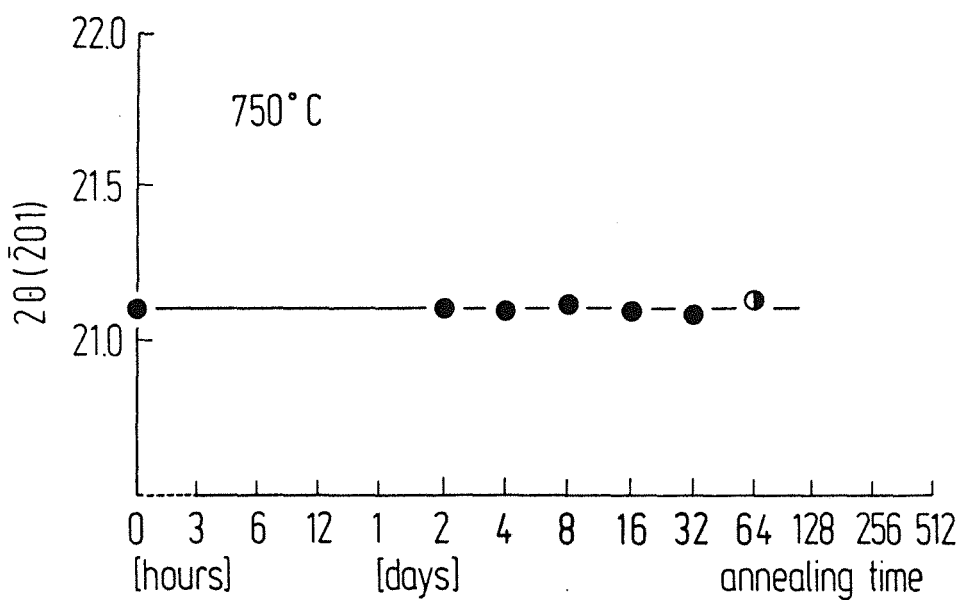


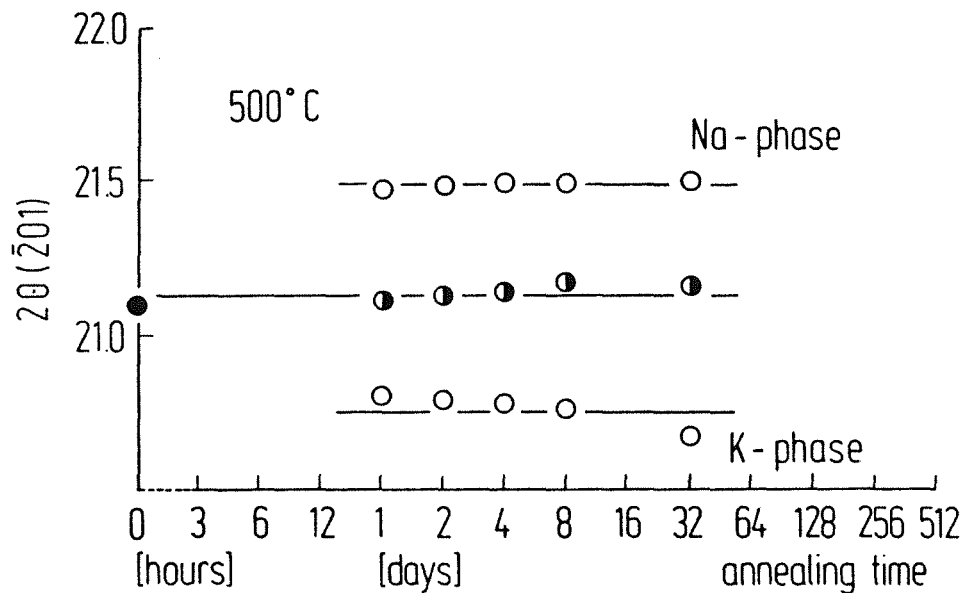
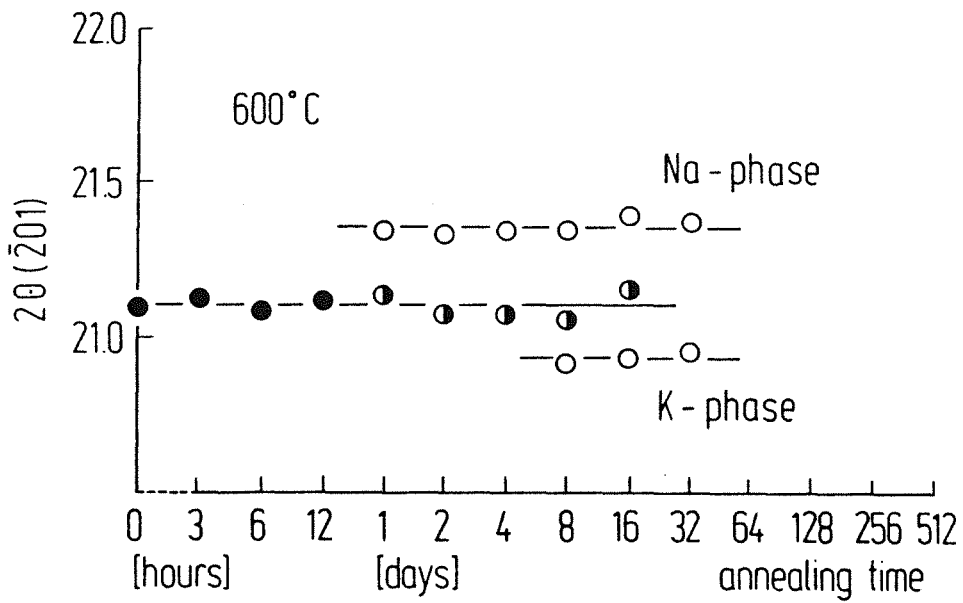
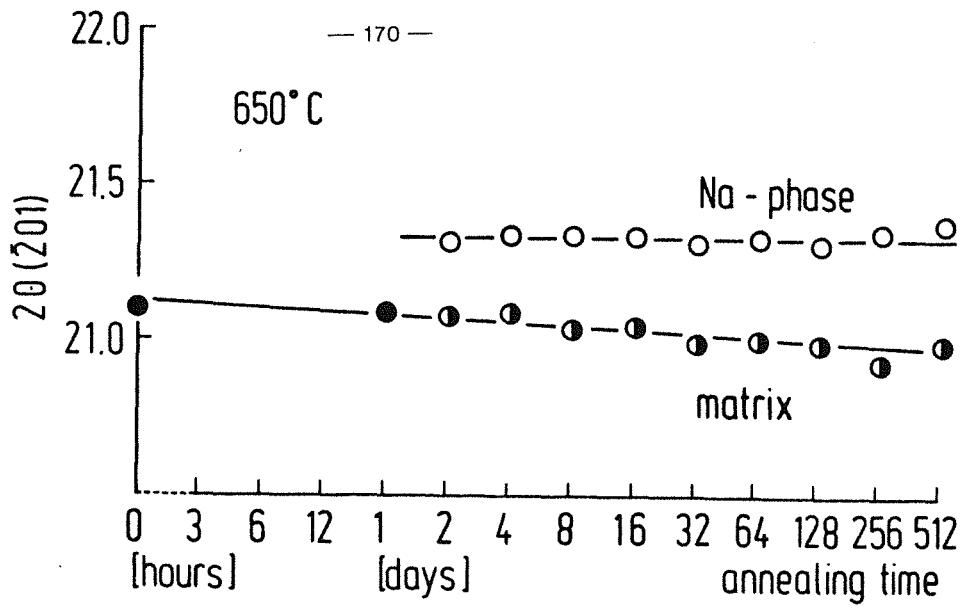


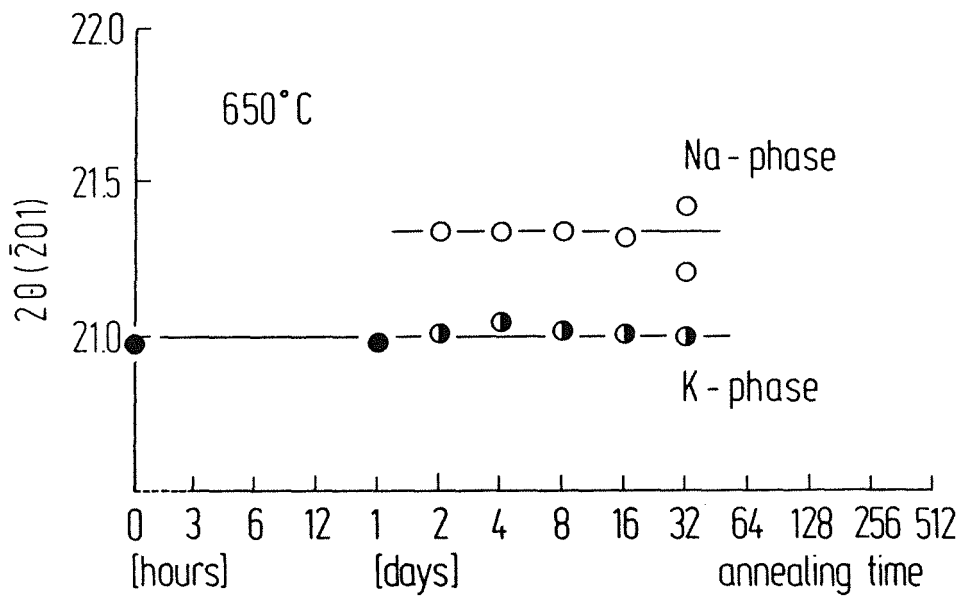
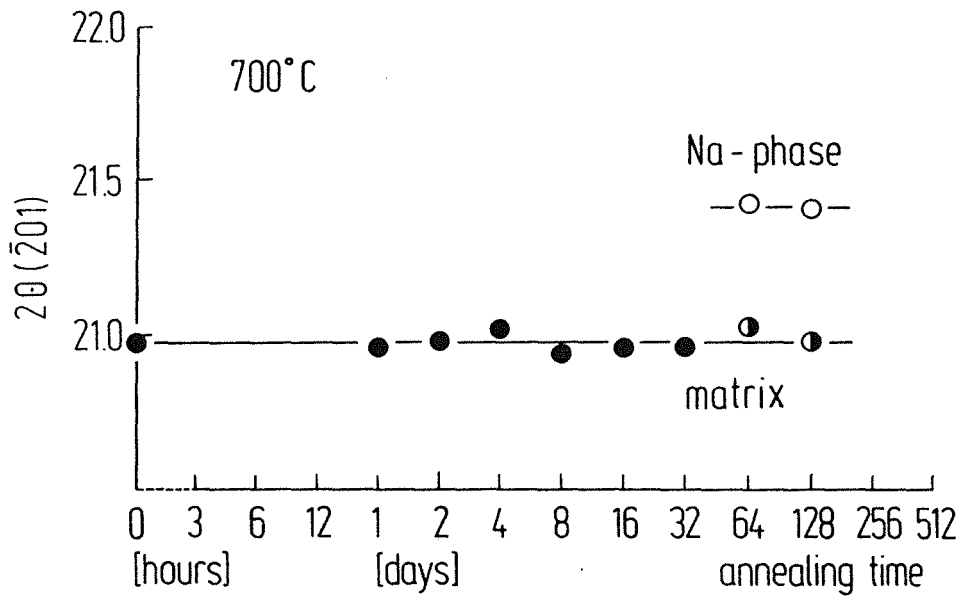


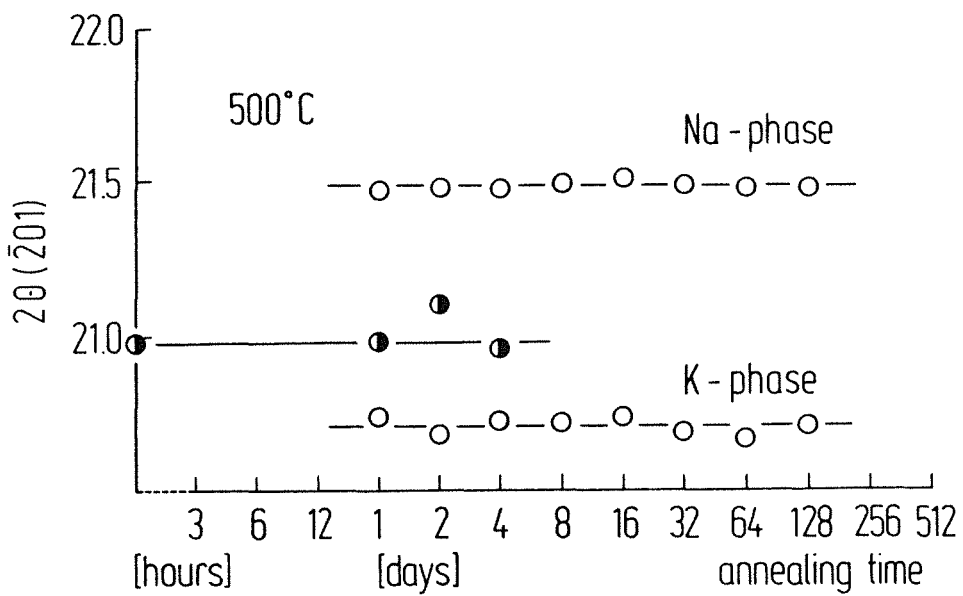
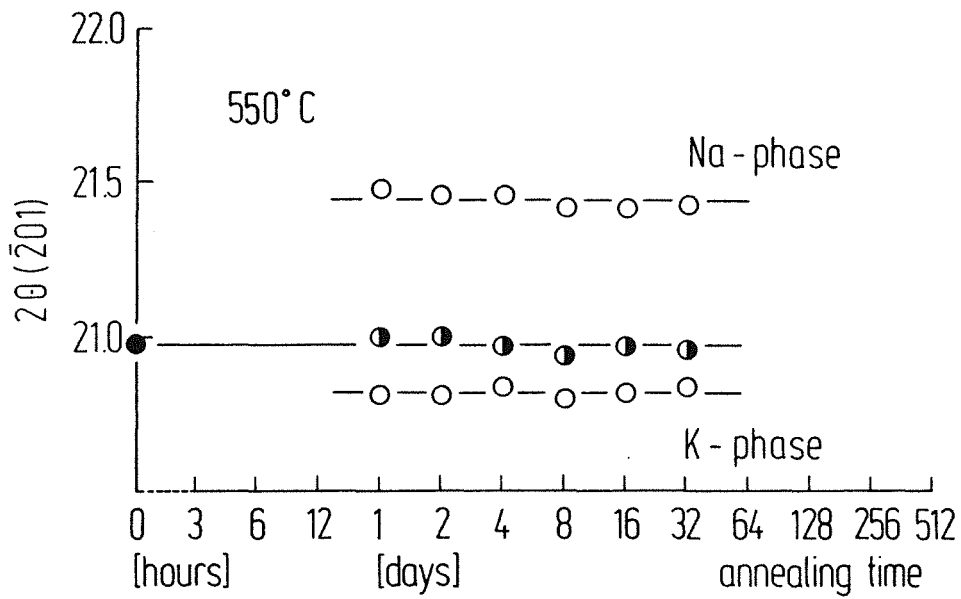
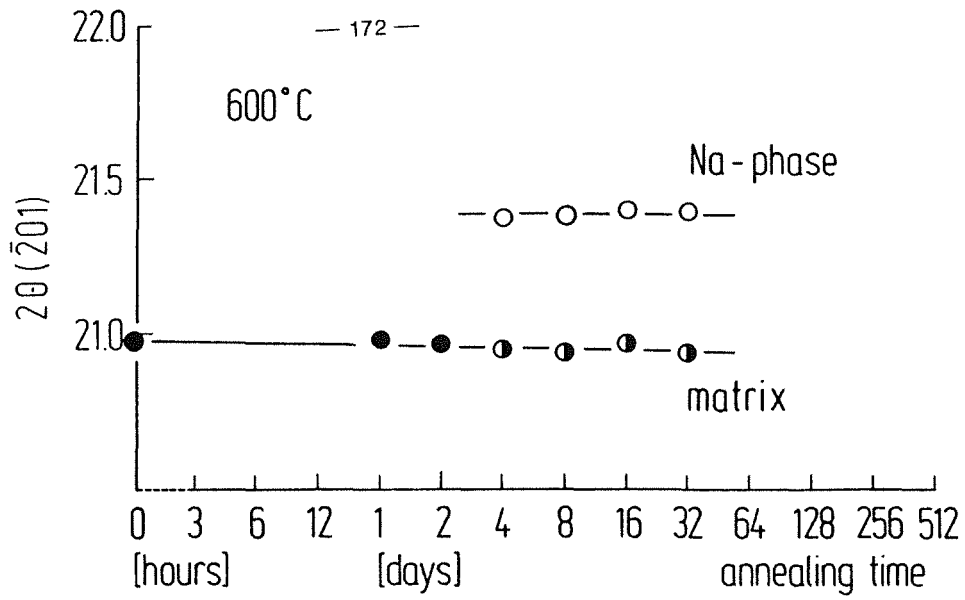


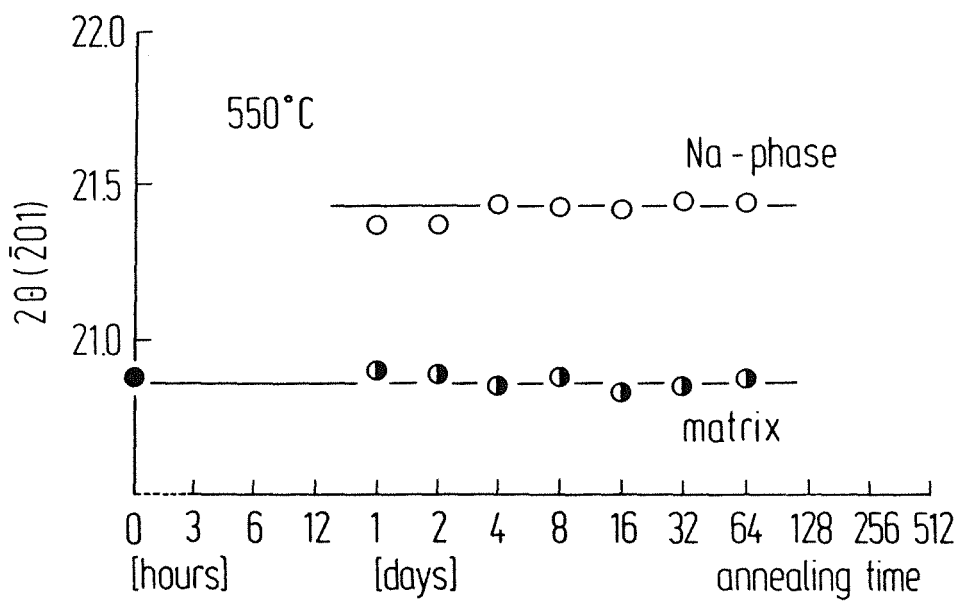
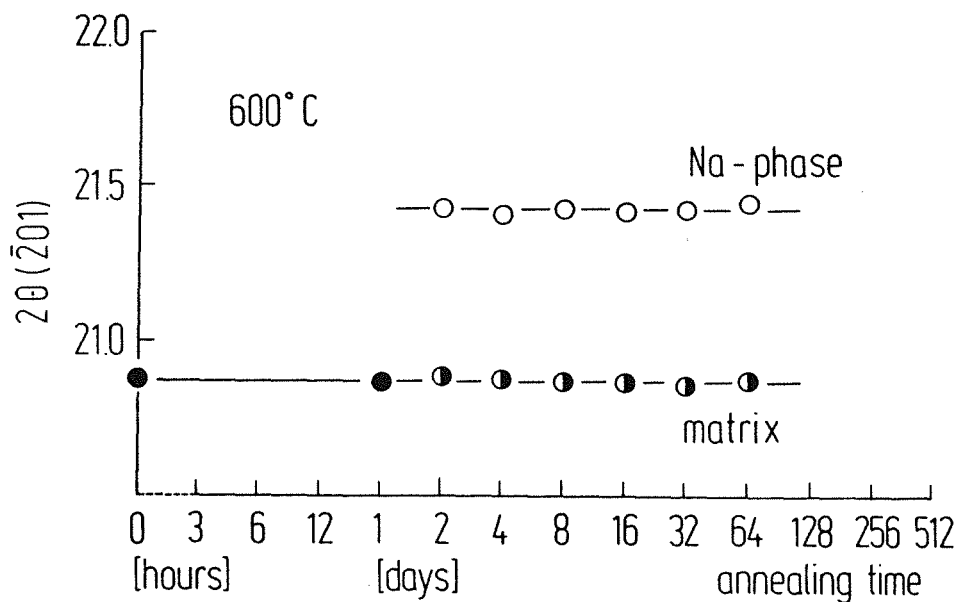


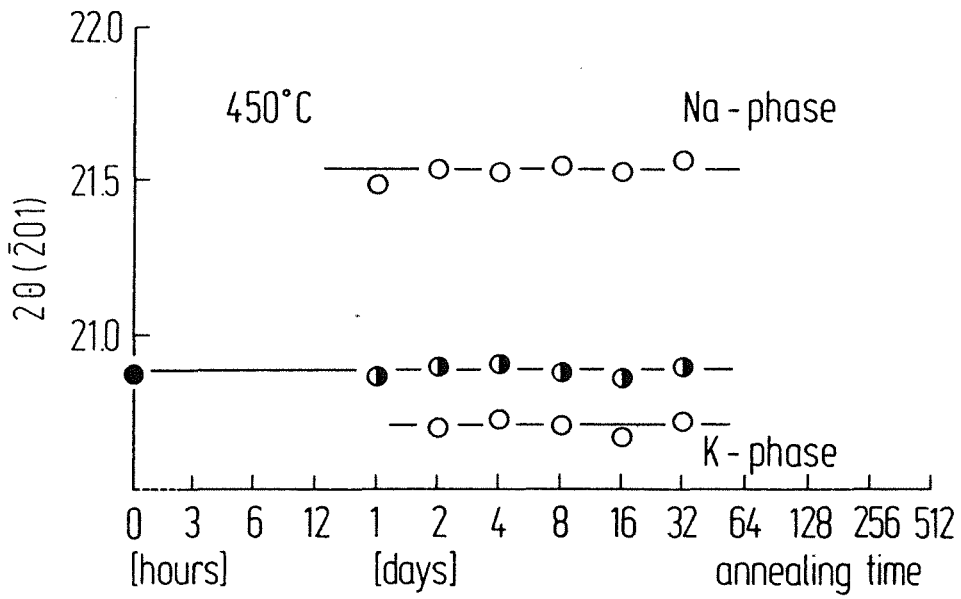
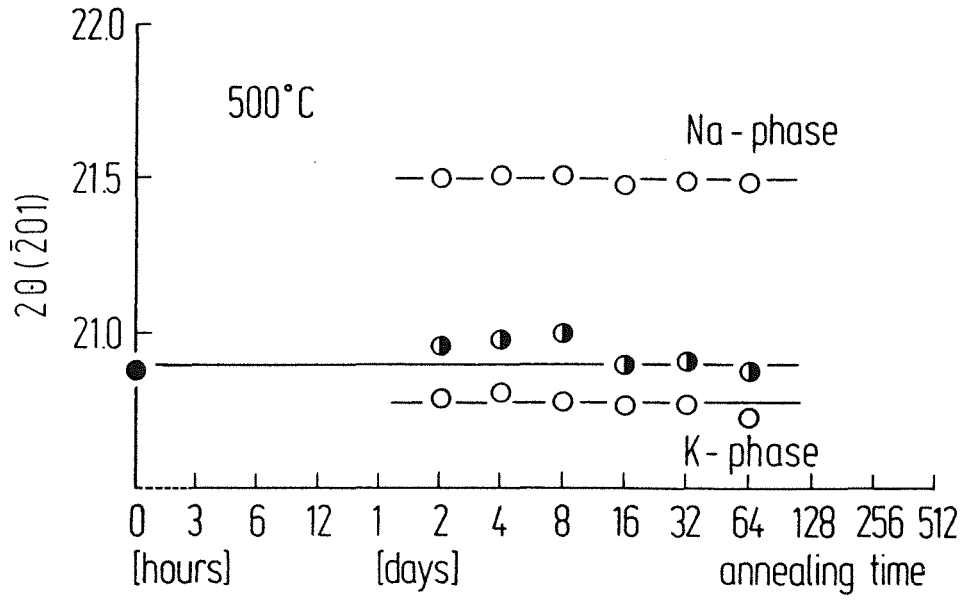


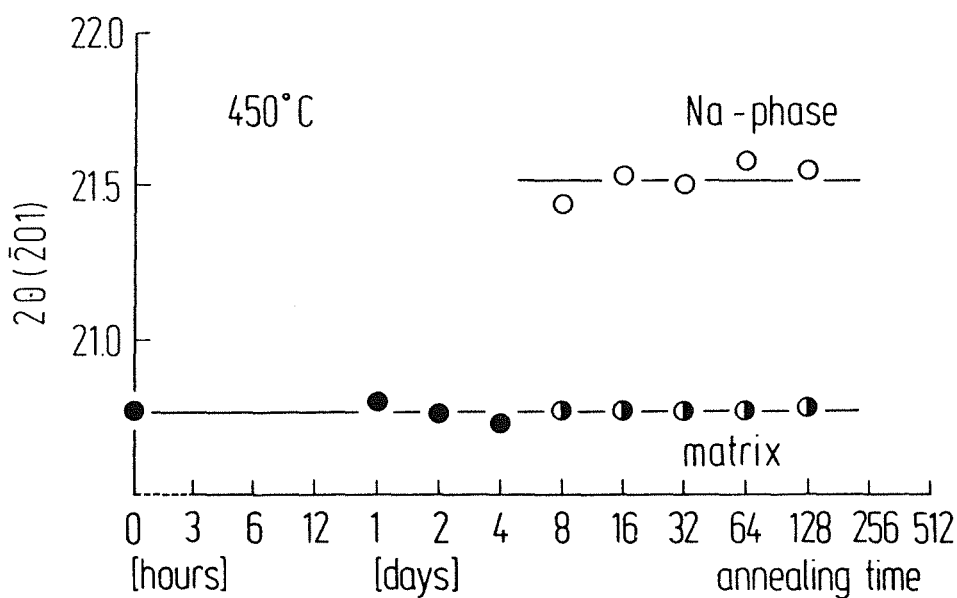
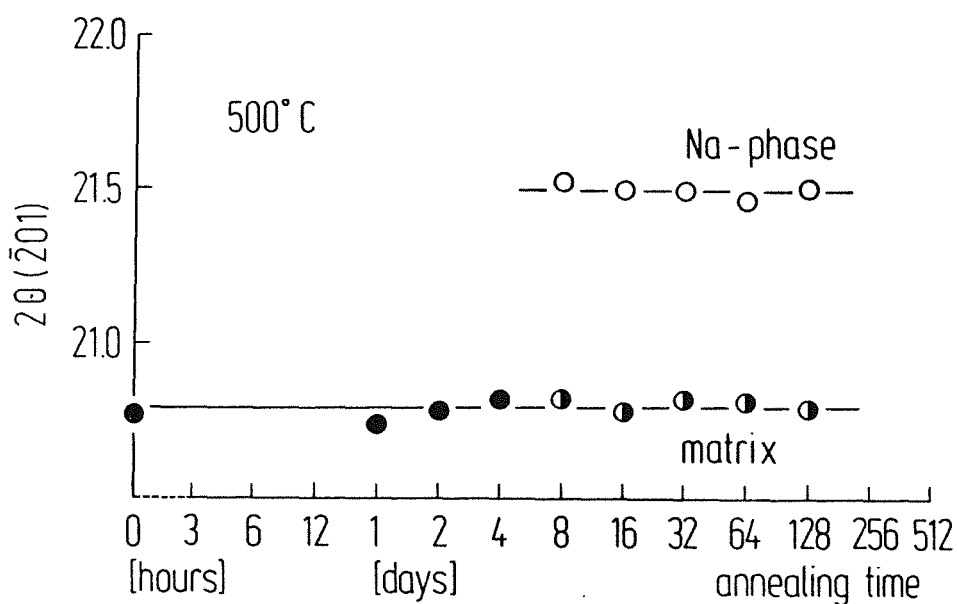


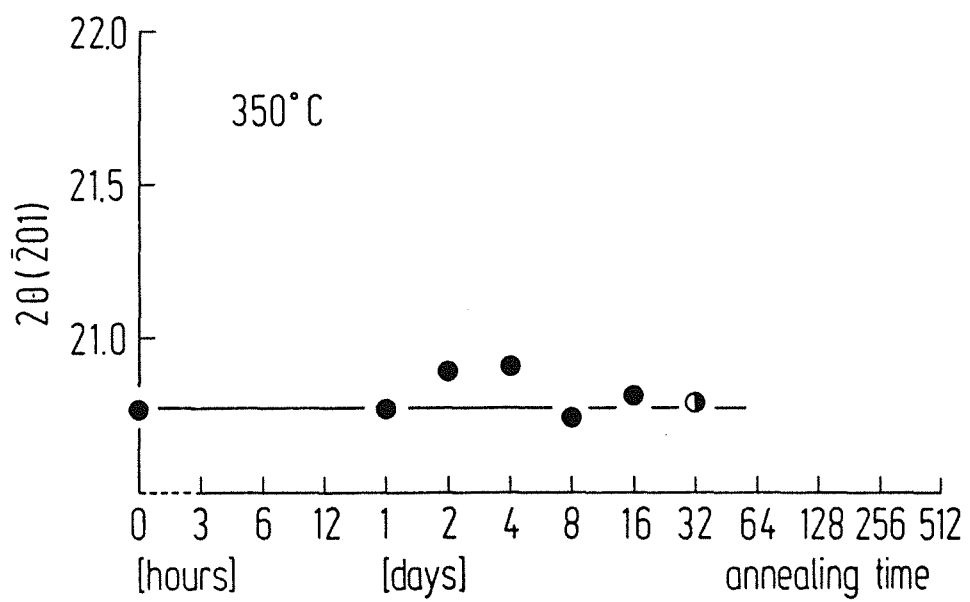
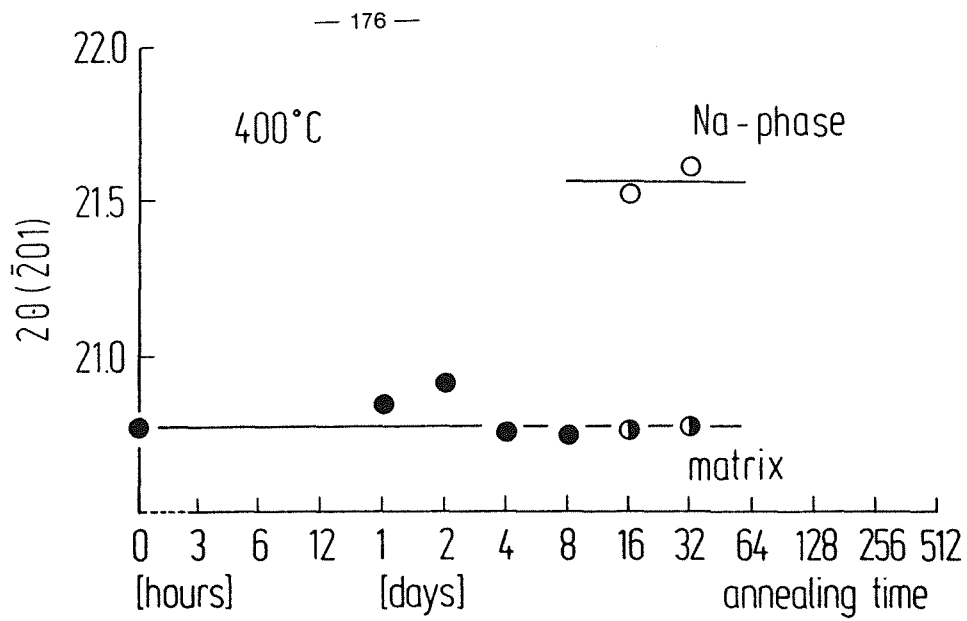












II. VORVERSUCHE IM SYSTEM (Na,K)[AlGe₃O₈]

Da sich im System der synthetischen Alkalifeldspäte (Na,K)[AlGe₃O₈] Solidus und Solvuskurve schneiden, ist es nur möglich, außerhalb der Mischungslücke homogene Mischkristalle zu präparieren. Die stöchiometrisch hergestellten Gläser (s. Präparation I.1.) wurden bei 930°C, 5d trocken kristallisiert. Die Gitterparameter der Ausgangsphasen für die Entmischungsexperimente sind in Tab. A1 aufgelistet. Das zugehörige Eichdiagramm aus den Lagen der (201)-Beugungslinien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben zeigt Abb. A1. Die Eichkurve verläuft wie die des Systems (Na,K)[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈]. Sie ist jedoch zu größeren 2θ-Werten verschoben.

Aus der Lage der Mischungslücke, bestimmt von PENTINGHAUS (1980), geht hervor, daß nur Mischkristalle in direkter Nähe zur Mischungslücke zu Entmischungsversuchen eingesetzt werden können. Für die Zusammensetzungen mit 20mol% K-Feldspat wurden Mischkristalle bei 700°C, 750°C und 800°C für 6 Tage zur Entmischung getempert. Die zur Kontrolle angefertigten Röntgen-Pulveraufnahmen zeigen, daß sich aus der Ausgangssubstanz eine K-reiche Phase entmischt hat. Für Zusammensetzungen mit 35mol% K-Feldspat und 60mol% K-Feldspat wurden Bruchstücke der Glasproben zur Entmischung verwendet:

35mol% K-Feldspat:	600°C, 7d	700°C, 7d
	750°C, 7d	800°C, 7d
60mol% K-Feldspat:	700°C, 16d	
	750°C, 4d	

Die Probe bei 600°C blieb unverändert. Alle anderen Proben zeigten Entmischung. Auf Röntgen-Pulveraufnahmen sind zwei $(\bar{2}01)$ -Linien zu erkennen. Für die Zusammensetzungen mit 35mol% K-Feldspat ist eine Zuordnung der entmischten Phasen schwierig, da aufgrund der fehlenden Mischkristallphase die Lage der $(\bar{2}01)$ -Linie im unentmischten Zustand nicht bekannt ist. In den Proben mit 60mol% K-Feldspat ist eine Na-reiche Phase entmischt. Im Vergleich zu den Proben mit 35mol% K-Feldspat ist die $(\bar{2}01)$ -Linie der entmischten Phase in ihrer Intensität sehr schwach.

Abb. A2 zeigt im Grundgerüst das von PENTINGHAUS (1980) bestimmte Phasendiagramm der synthetischen $AlGe_3$ -Feldspäte. Die zur Entmischung eingesetzten Proben sind als Quadrate dargestellt; halbvolle Quadrate entsprechen beobachteter Entmischung.

Die aus der Eichkurve ermittelten Zusammensetzungen entsprechend der $(\bar{2}01)$ -Linienlagen für die Proben mit 35mol% K-Feldspat sind als offene Kreise eingezeichnet, die Zusammensetzungen der entmischten Phasen der anderen Ausgangssubstanzen als horizontale Striche.

Offenbar sind die zur Entmischung eingesetzten Gläser kristallisiert und gleichzeitig entmischt. Verwunderlich ist nur, daß sich bei den Proben mit 60mol% K-Feldspat eine Mischkristallphase bzw. Matrix und eine entmischte Phase bilden, während bei den Proben mit 35mol% K-Feldspat keine der beiden auftretenden $(\bar{2}01)$ -Linienlagen einer Zusammensetzung von 35mol% K-Feldspat entspricht, sich also keine Matrix gebildet hat.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Erscheinungen wurden die endgültigen Untersuchungen des Entmischungsprozesses in dem System

(Na,K)[AlGe_{2,1}Si_{0,9}O₈] durchgeführt. Die Mischungslücke in diesem System ist ausreichend zu niedrigeren Temperaturen verschoben, so daß es möglich wird, einheitliche Ausgangssubstanzen für die Entmischungsversuche herzustellen.

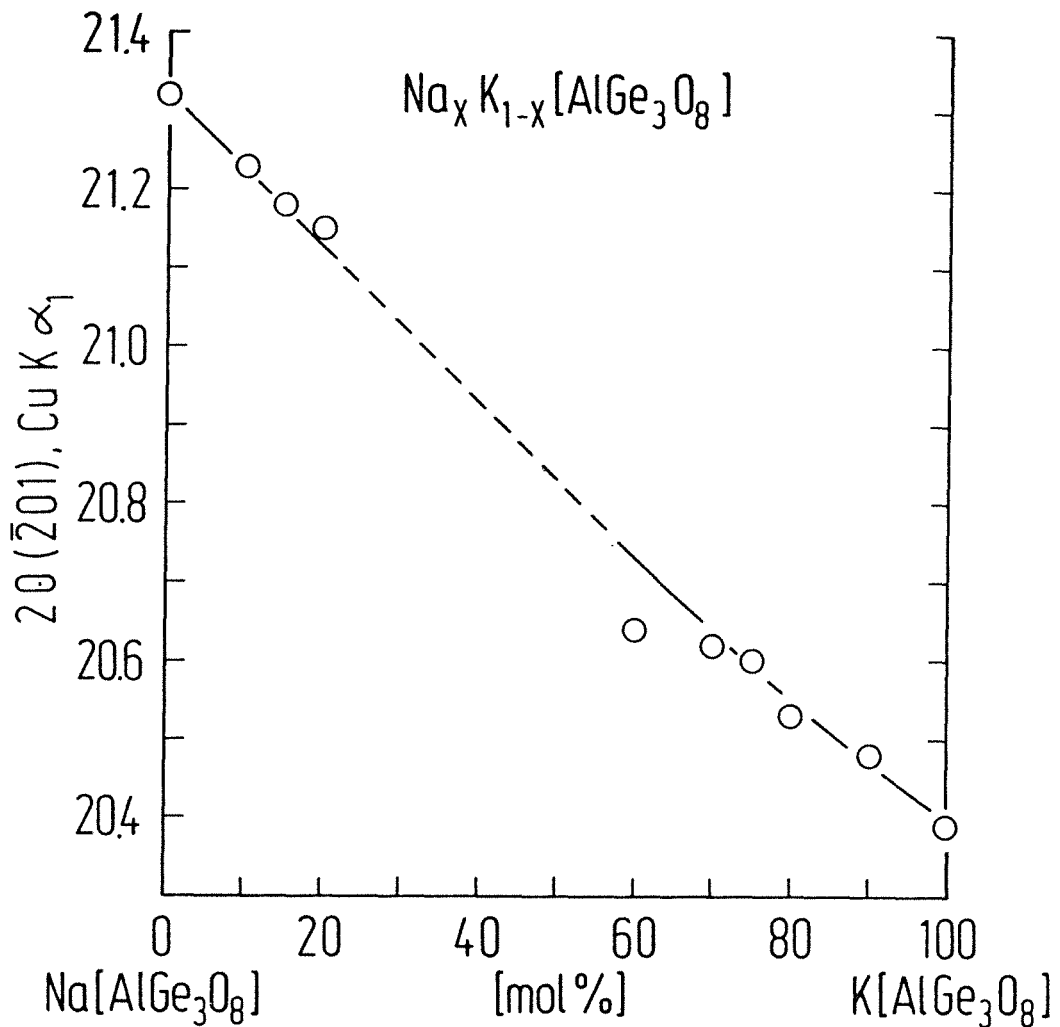


Abb. A1 Verlauf der Lage des (201)-Reflexes in den homogenen Mischkristallen der Zusammensetzung (Na,K)[AlGe₃O₈] in Funktion des K-Gehaltes (Ausmessung aus Röntgen-Pulveraufnahmen)

Tabelle A1 Gitterkonstanten im System der Alkalifeldspäte (Na,K)[AlGe₃O₈]
(Synthese bei 930°C)

K-Gehalt [Atom%]	\underline{a} [Å]	\underline{b} [Å]	\underline{c} [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
0	8.412(1)	13.291(1)	7.341(1)	94.42(1)	116.27(1)	90.88(1)	732.8(1)
10	8.455(1)	13.315(1)	7.352(1)	94.20(1)	116.26(1)	90.84(1)	739.3(2)
15	8.479(1)	13.328(1)	7.359(1)	94.08(1)	116.28(1)	90.84(1)	742.7(2)
20	8.491(1)	13.337(1)	7.362(1)	94.00(1)	116.25(1)	90.81(1)	744.9(2)
60	8.716(1)	13.528(1)	7.440(1)	91.19(1)	115.98(1)	90.39(1)	788.3(3)
70	8.734(1)	13.540(1)	7.448(1)	90.63(1)	115.95(1)	90.21(1)	791.8(2)
75	8.741(2)	13.552(3)	7.447(2)	90	115.89(2)	90	793.7(6)
80	8.773(1)	13.551(1)	7.450(1)	90	115.92(1)	90	796.6(1)
90	8.791(1)	13.551(1)	7.448(1)	90	115.94(1)	90	797.8(1)
100	8.826(1)	13.551(1)	7.450(1)	90	115.96(1)	90	801.2(1)

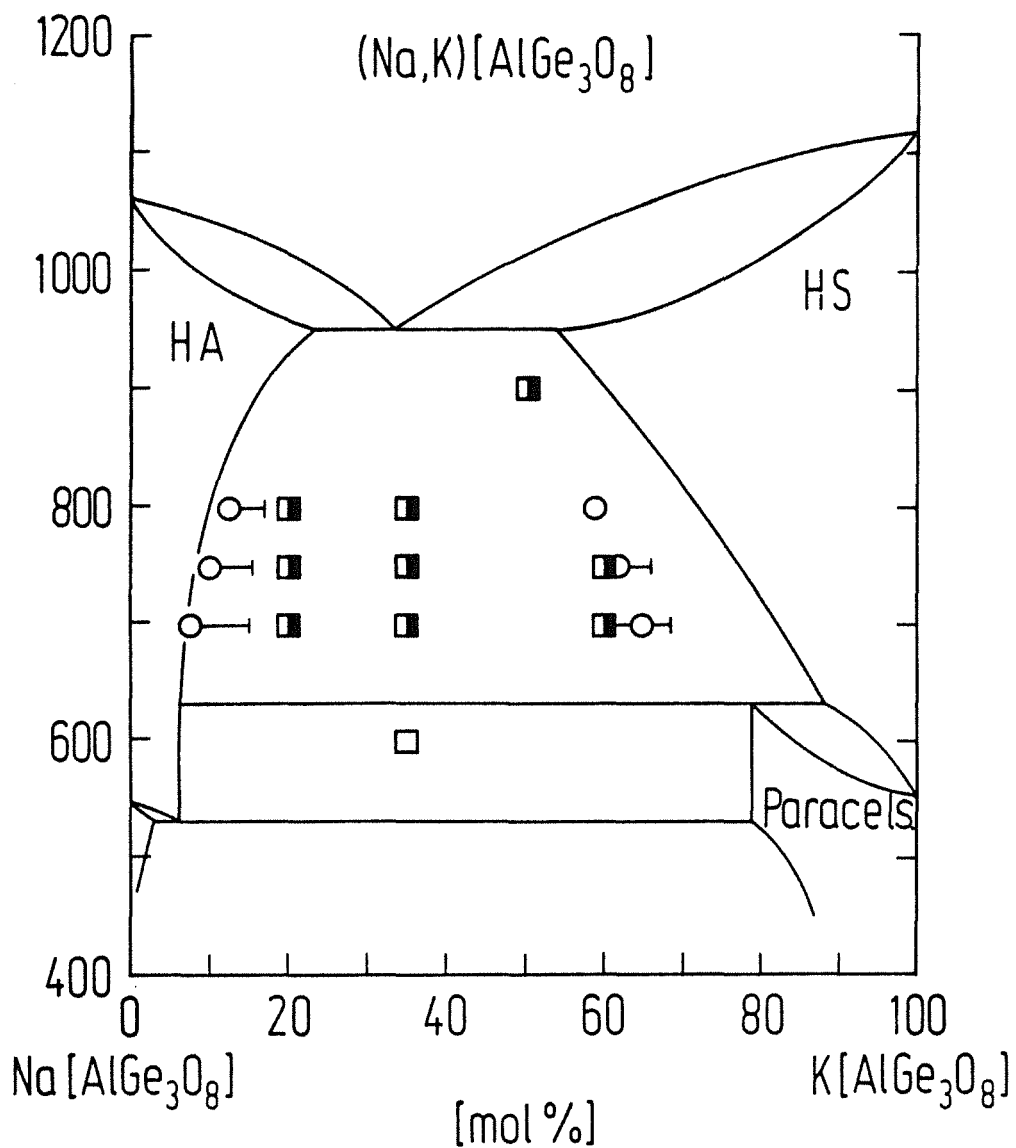


Abb. A2 Subsolidusbereich im System $(\text{Na},\text{K})[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$
 HA = Hoch-Albit-Modifikation
 HS = Hoch-Sanidin-Modifikation
 Quadrate : eingesetzte Tempererserien
 Kreise : Zusammensetzungen der entmischten Phasen

Die bei 900°C, 24 Stunden getemperte Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50}[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$ (Abb. A2) - synthetisiert von PENTINGHAUS (1980) - zeigt in TEM-Dunkelfeldaufnahmen (Abb. A3) ebenfalls das Gefüge mit einander durchdringender Albit- und Periklinverzwillingung, wie es für $\text{Ge}_{2.1}\text{Si}_{0.9}$ -Feldspäte im Anfangsstadium der Entmischung beobachtet wurde (s. Abb. 46 und Kap. V.4.). Abb. A4 zeigt die zugehörige Beugungsaufnahme der b^*c^* -Ebene.

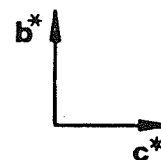
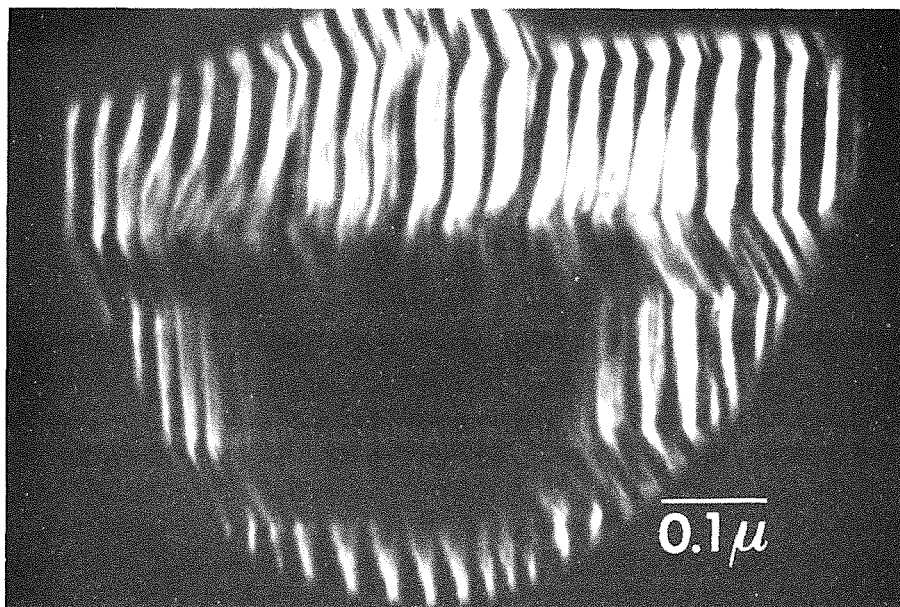


Abb. A3 TEM-Dunkelfeldaufnahme der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50}[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$. Bereich mit einander durchdringender Albit- und Periklinverzwillingung

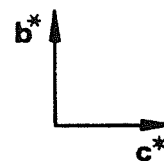
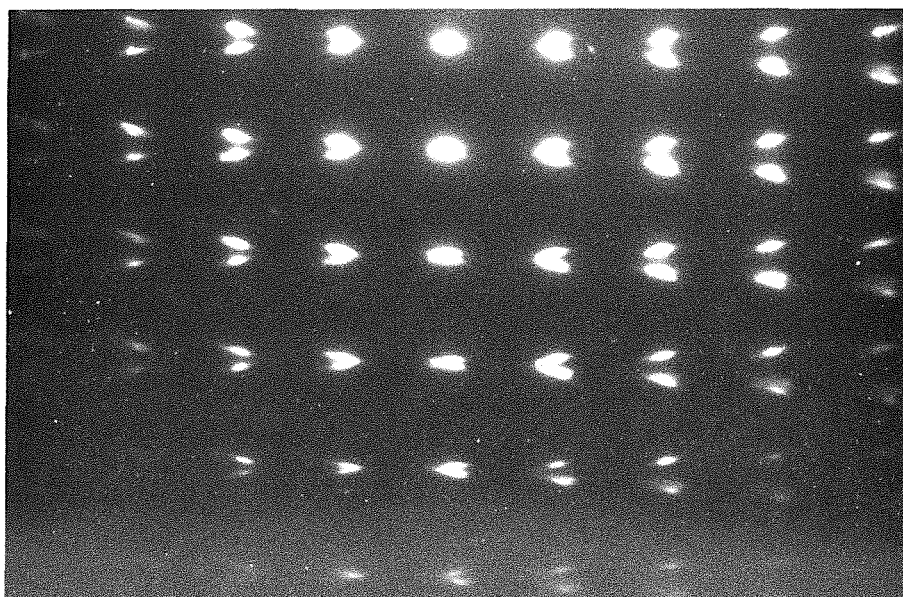


Abb. A4 Elektronenmikroskopische Beugungsaufnahme zu Abb. A3 (b^*c^* -Ebene).