



MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Chemisch induzierte Risspropagation in
Alkalifeldspäten“

verfasst von / submitted by

Manfred Rieder, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Master der Naturwissenschaften (MSc)

Master of Science (MSc)

Wien, 2016 / Vienna 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Rainer Abart

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
1.1	Feldspat	4
1.1.1	Struktur der Alkalifeldspäte.....	6
1.2	Diffusion in Alkali-Feldspäten.....	9
2	Experiment	12
2.1	Austauchexperiment	12
3	Methoden der Materialcharakterisierung	15
3.1	Mikroskopie.....	15
3.2	Elektronenstrahlmikrosonde.....	15
3.3	Rasterelektronenmikroskop (REM)	15
4	Ergebnisse	16
4.1	Risse in der (001)-Ebene.....	18
4.2	Risse in der (010)-Ebene.....	20
4.3	Risslängen.....	22
4.4	Risspropagation	22
4.5	Elementverteilung	23
5	Interpretation.....	25
5.1	Rissentstehung	26
5.2	Rissabstände.....	28
5.3	Diffusionsprofile	29
5.4	Berechnungen	30
5.4.1	Eigenstrain	30
5.4.2	Berechnung der Dehnung und Spannung in einer (010)-Schicht.....	32
5.4.3	Berechnung der Dehnung und Spannung in einer (001)-Schicht.....	35
6	Schlussfolgerung.....	36
7	Danksagung	37
8	Literaturverzeichnis.....	38

1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit chemisch induzierter Risspropagation in Alkalifeldspäten. Die Thematik der Rissbildung und Rissentwicklung ist in Hinsicht auf mehrere Gebiete interessant. Zur Rissbildung kann es unter anderem bei Mineralumwandlungen kommen. Chopin (1984) beschrieb Coesit Einschlüsse in einem Pyrop-Almandin Granat, welche sich teilweise in Quarz umgewandelt hatten. Durch die Umwandlung kam es zu einer Volumenzunahme der Einschlüsse und in der Folge zu radialen Rissen im umgebenden Granat. Jamtveit et al. (2008) untersuchten die Verdrängung von Leucit zu Analcim in Si-armen magmatischen Gesteinen, bei der es zu einer etwa 10-prozentigen Volumenzunahme kommt, die Spannungen verursacht und somit Risse generiert. Wenn Einschlüssen in Mineralen eine Volumenzunahme widerfährt, kann es ebenfalls zur Rissbildung kommen. Montel et al. (2013) untersuchten einen in einem Quarz eingeschlossenen metamiktischen Zirkon. Durch den radioaktiven Zerfall der im Zirkon befindlichen Elemente U und Th werden Atome aus ihren Gitterplätzen herausgeschlagen. Die damit einhergehende Amorphisierung (Metamiktisierung) bewirkt eine Volumenzunahme. Daraus entstehen Spannungen die zur Bildung von radialen Rissen im Wirtsmineral des Einschlusses führen. Zur Rissbildung kommt es unter anderem auch bei Verwitterungsprozessen, die durch chemische Reaktionen Spannungen erzeugen. Royne, et al. 2008 untersuchten „kugelförmige Verwitterungsstrukturen“ in Doleriten in Südafrika. Durch die Hydratisierung von Feldspat kam es zu einer Volumenzunahme. Die hydratisierten Bereiche heben sich wie Zwiebelschalen vom Substrat ab. Dieser Effekt verknüpft die chemische Verwitterung mit der physikalischen.

Wir untersuchen Rissbildung in einem Einkristall. Die Rissbildung wird durch eine über Kationenaustausch erzeugte Zusammensetzungsänderung und durch die damit verbundene Kontraktion des Kristallgitters hervorgerufen. Es gibt zumindest zwei Vorstudien dazu:

Neusser et al (2012) beschreiben die Rissbildung durch Kationenaustausch zwischen einem Edelstein-Qualität Sanidin bzw. Orthoklas und einer NaCl-KCl Salzschnmelze. Sie stellen fest, dass sich die Risse ca. senkrecht auf die kristallographische a -Richtung öffnen und ein Muster von subparallelen Rissen bilden. Die Rissbildung erfolgt durch die Verkürzung der Gitterparameter bei einem chemischen Versatz in Richtung zu Na-reicheren Zusammensetzungen, wobei die Parameter in a -Richtung wesentlich stärker verkürzt werden als in b - und c -Richtung. Sie führen eine mechanische Analyse des Kationenaustausches durch und berechnen den Stress in einer passiv gedehnten Oberflächenlage.

Scheidl et al. (2014) verwenden das gleiche Ausgangsmaterial wie Neusser et al. (2012). Sie präparieren daraus zwei verschiedene Typen von planparallelen Platten mit polierten (010)- bzw. (001)-Ebenen um eine definierte Probengeometrie zu erzeugen. Nach einem Kationenaustausch mit NaCl-KCl Salzschnmelzen in Richtung Na mit verschiedenen Zusammensetzungen kommt es zu einer

Verkürzung der Gitterparameter. Diese Verkürzung ist in die a -Richtung wesentlich stärker als in die b - und c -Richtung. Durch die Änderung der Gitterparameter berechnen sie die jeweiligen Spannungen. Für die Rissbildung errechnen sie eine kritische Spannung von 325 MPa. Weiters entdecken sie, dass bei höheren Spannungen die Abstände der Risse nach der Formel von Tada et al. (2000) $K_I \approx \sigma\sqrt{h}$ schrumpfen, wobei K_I den Spannungsintensitätsfaktor, σ die Spannung und h die Rissabstände beschreiben.

In dieser Studie werden die Untersuchungen von Scheidl et al. (2014) dahingehend erweitert, dass Zeitserien durchgeführt werden, um die Rate der Risspropagation zu bestimmen.

Für das Experiment wird ein Feldspatkristall mit einer Zusammensetzung $X_{Or}=0,85$ mit einer NaCl – KCl – Salzschnmelze in Kontakt gebracht. Durch das Erhitzen der Probe und der Salzschnmelze über mehrere Tage findet am Rand des Kristalls ein $K^+ - Na^+$ - Austausch statt. Die Salzzusammensetzung ist so gewählt, dass der Kationenaustausch zu einer chemischen Verschiebung zu Na-reicheren Zusammensetzungen führt. Dadurch verändern sich im Randbereich des Feldspats die Gitterparameter. Da dieser Randbereich jedoch mit dem Inneren der Probe mechanisch verbunden ist und somit seine Abmessungen nicht in alle Richtungen verändern kann, kommt es zur Rissbildung. Ziel dieser Arbeit ist es nun, zu untersuchen, wie sich die Risspropagation mit verschiedenen Salzzusammensetzungen und Orientierungen verhält. Weiters soll diese Arbeit Aufschluss über das Diffusionsprofil geben, das rund um diese Risse entsteht.

1.1 Feldspat

In diesem Kapitel wird allgemein der Aufbau des Feldspats – im Besonderen des Alkalifeldspats – beschrieben. Literatur dazu wurde vor allem aus Deer et al. (2001) entnommen. Abbildungen zur Veranschaulichung des Kristallgitters stammen zum Großteil aus Scheidl (2013).

Die Minerale der Feldspat-Gruppe sind die häufigsten Vertreter in magmatischen Gesteinen. Mit über 50%-Volumsanteil ist der Feldspat auch in der Erdkruste am häufigsten vertreten. Die chemische Zusammensetzung der meisten Feldspäte kann mit dem ternären System $NaAlSi_3O_8$ (Albit, Ab) – $KaAlSi_3O_8$ (Orthoklas, Or) – $CaAlSi_3O_8$ (Anorthit, An) beschrieben werden (Abbildung 1.1). Die Mischkristalle zwischen Albit und Anorthit werden als Plagioklase bezeichnet, jene zwischen Albit und Orthoklas als Alkalifeldspäte.

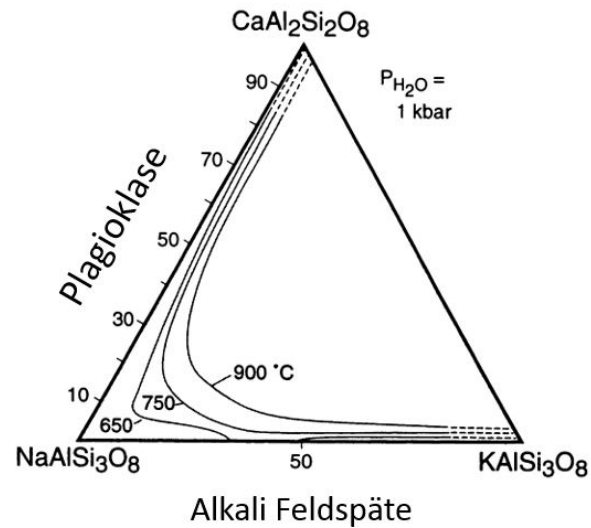


Abbildung 1.1: Ternäres Diagramm: An-Ab-Or; nach Spear (1995)

Je nach chemischer Zusammensetzung bzw. Kristallisationstemperatur bzw. Abkühlrate kann der Feldspat verschiedene Kristallsymmetrien aufweisen. Der Sanidin, $Or_{50} - Or_{80}$, hat eine monokline Symmetrie. Ein reiner Albit hingegen ist, genauso wie die Plagioklase, triklin. Durch Erhitzen bzw. Abkühlung und Änderung in der chemischen Zusammensetzung kommt es im Feldspat zu Übergängen in der Symmetrie und damit assoziiert zur Zwillingsbildung. Zudem kann es bei der Abkühlung von bei hohen Temperaturen gebildeten Feldspäten intermediärer Zusammensetzung (sowohl Alkalifeldspäte als auch Plagioklase) zu Entmischung kommen.

1.1.1 Struktur der Alkalifeldspäte

Die Struktur der Alkalifeldspäte besteht aus einem Gerüst von dreidimensional vernetzten (Si, Al)-O Tetraedern (Abbildung 1.2) und Na^+ - und/oder K^+ - Ionen, die sich in Hohlräumen zwischen den Tetraedern befinden (Deer et al. 2001).

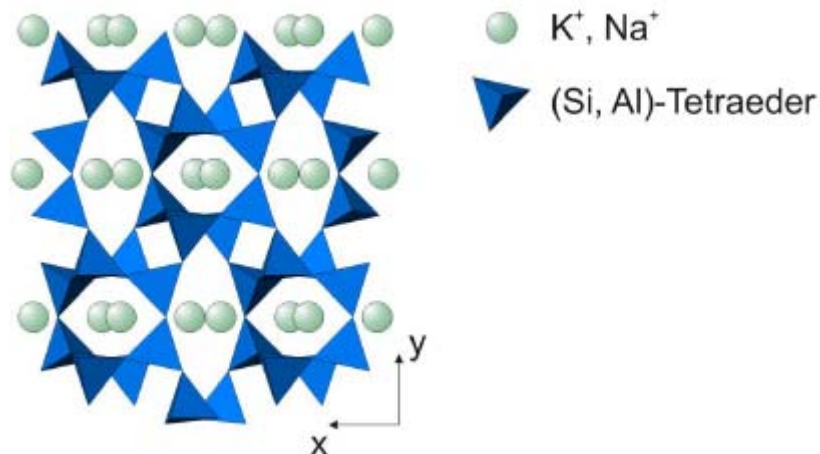


Abbildung 1.2: Skizze eines Sanidins mit (Si, Al)-Tetraedern und K^+ -, Na^+ -Ionen in den Hohlräumen mit Sicht auf die (001) Ebene; mit dem orthogonalen Koordinatensystem x, y, z mit $x \parallel a, y \parallel b, z \parallel c^*$; aus Scheidl (2013)

Aus jeweils vier von diesen Tetraedern werden Ringe gebildet, die an den Ecken miteinander verknüpft sind. So bildet sich eine kurbelwellenartige Kette entlang der a -Achse. Der Abstand zwischen den Ringen beträgt etwa viermal die Höhe eines Tetraeders (Abbildung 1.3).

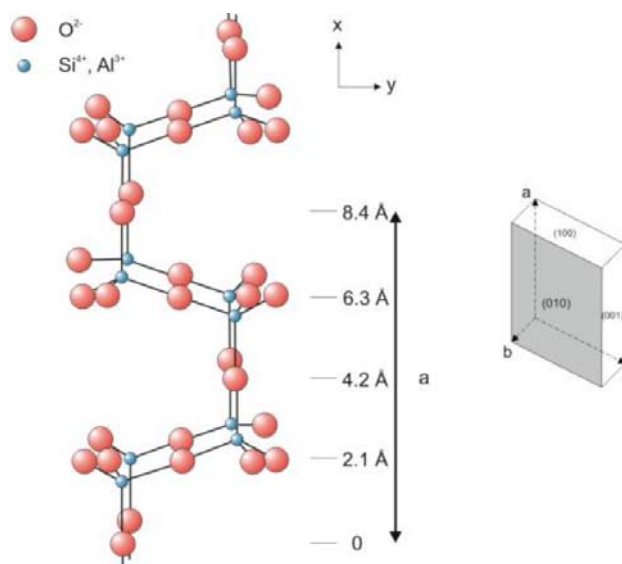


Abbildung 1.3: Kurbelwellenartige Kette entlang der a -Achse; mit dem orthogonalen Koordinatensystem x, y, z mit $x \parallel a, y \parallel b, z \parallel c^*$; aus Scheidl (2013)

Diese Ketten sind über die Ecken miteinander verbunden. Betrachtet man die $(20\bar{1})$ Ebene, so findet sich ein Konstrukt aus Ringen mit vier und aus Ringen mit acht Tetraedern (Abbildung 1.4).

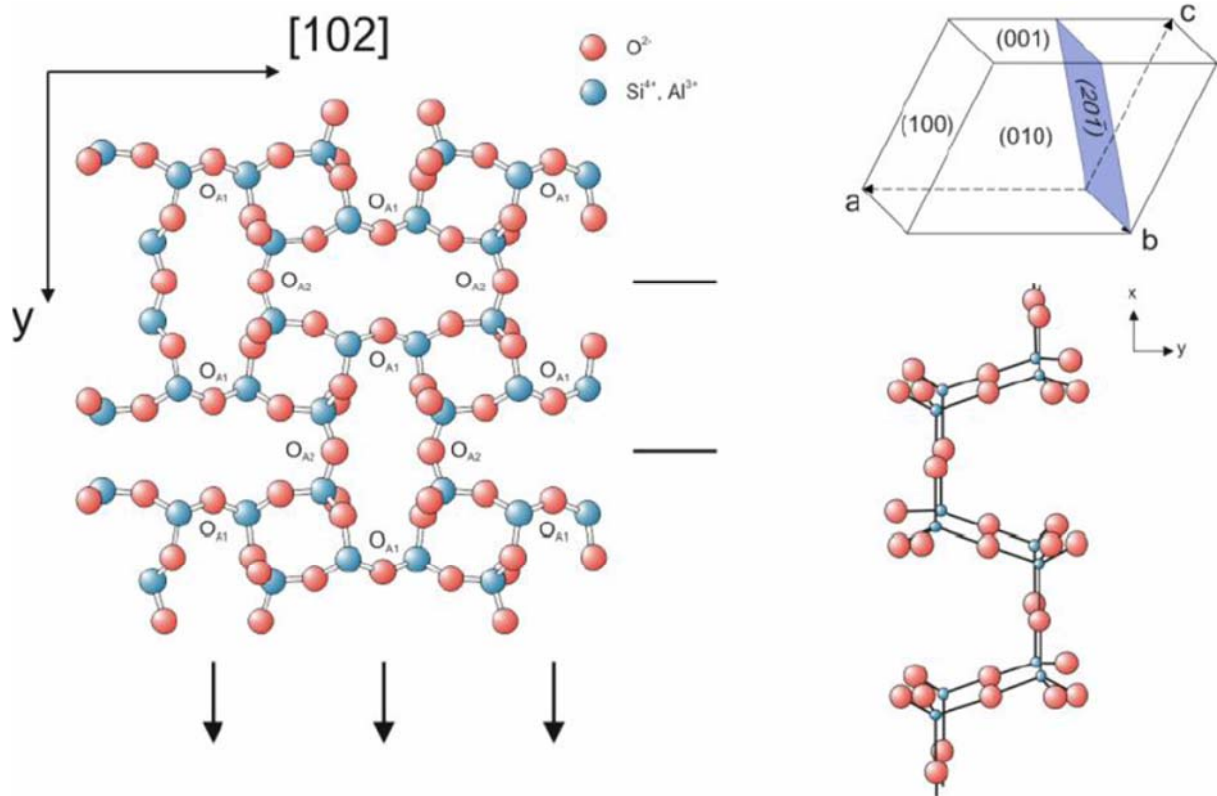


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der (201) Ebene (links); (201) Ebene im Feldspatkristall (rechts oben); kurbelwellenartige Kette (rechts unten); mit dem monoklinen Koordinatensystem a, b, c und dem orthogonalen Koordinatensystem x, y, z mit $x||a, y||b, z||c^*$; aus Scheidl (2013)

Entlang der b -Achse in der (201) Ebene findet sich nun wieder eine spiralförmige Kette. Diese beiden Ketten werden durch Sauerstoffatome gebunden, welche parallel zur (001) und (010) Ebene liegen (Abbildung 1.5 und 1.6). Dadurch lässt sich die hervorragende Spaltbarkeit entlang dieser Ebenen erklären.

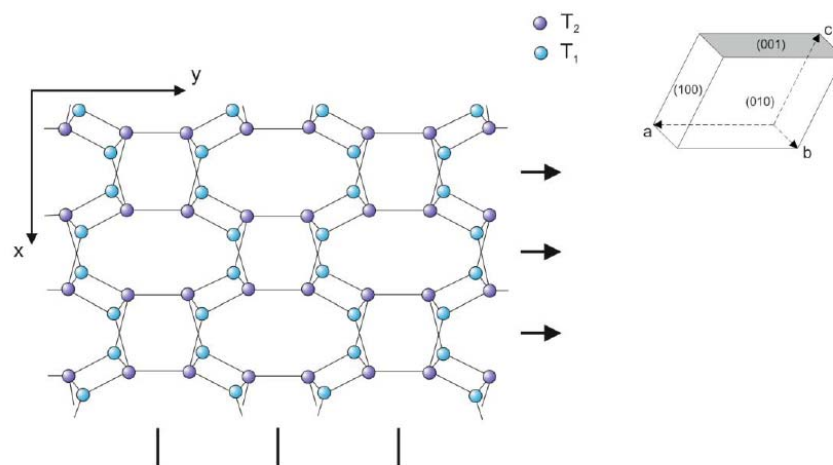


Abbildung 1.5: Darstellung der (001) Ebene (links); (001) Ebene im Feldspatkristall (rechts oben); mit dem monoklinen Koordinatensystem a, b, c und dem orthogonalen Koordinatensystem x, y, z mit $x||a, y||b, z||c^*$; aus Scheidl (2013)

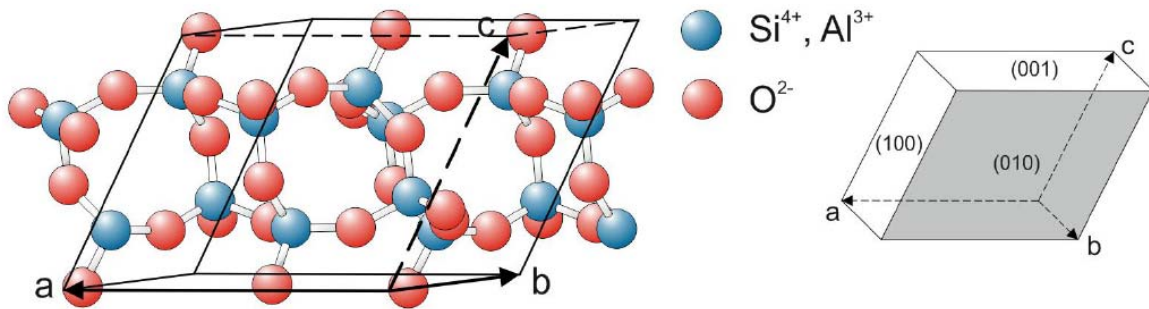


Abbildung 1.6: Darstellung der (010) Ebene (links); (010) Ebene im Feldspatkristall; mit dem monoklinen Koordinatensystem a , b , c ; aus Scheidl (2013)

Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, befinden sich die Na^+ - bzw. K^+ -Ionen in Hohlräumen zwischen den Tetraedern. Diese Ionen unterscheiden sich in ihren Ionenradien. Das K^+ -Kation hat mit $1,59 \text{ \AA}$ einen größeren Radius als das Na^+ -Kation mit $1,25 \text{ \AA}$. Dem größeren K^+ ist es im Gegensatz zum kleineren Na^+ möglich, ein monoklines Kristallgitter aufrecht zu erhalten. Das Gerüst mit dem kleineren Na^+ kollabiert hingegen in ein triklinen System. Je nach Na^+ bzw. K^+ Gehalt im Alkalifeldspat, verändern sich auch die Gitterparameter der Einheitszelle (Abbildung 1.7), wobei die Zusammensetzungsabhängigkeit in a -Richtung am stärksten und in c -Richtung am geringsten ausfällt. Mit dieser Längenänderung geht auch eine Winkeländerung zwischen der a - und c -Achse einher. Die Winkel zwischen a - und b -Achse und zwischen b - und c -Achse bleiben konstant bei 90° .

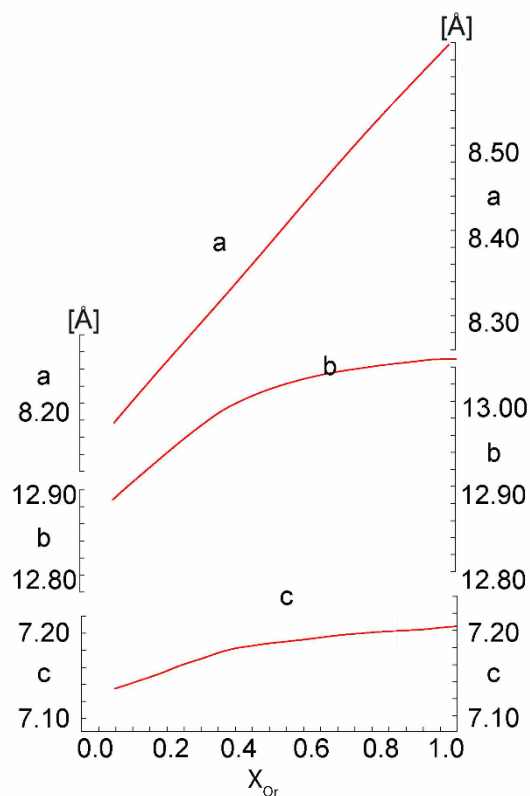


Abbildung 1.7: Änderung der Parameter der Einheitszelle in Abhängigkeit von X_{Or} ; angefertigt nach Kroll et al. (1986)

1.2 Diffusion in Alkali-Feldspäten

Die Diffusion beruht auf der stochastischen Bewegung von Atomen und Molekülen, die in Gegenwart eines Zusammensetzungsgradienten zu einem Nettomaterialfluss führt (Mehrer 2007). Die Diffusion ist demnach getrieben durch Heterogenitäten in der Zusammensetzung einer Phase und wirkt dahingehend, dass diese Zusammensetzungsheterogenitäten verschwinden.

Diffusion kann in Flüssigkeiten, Gasen oder Festkörpern auftreten. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Na-K Interdiffusion im Alkalifeldspat. Die Diffusion in der Salzschnmelze ist vergleichsweise schnell und die Salzschnmelze wirkt als Kationenreservoir.

Das erste Fick'sche Gesetz (eindimensional)

$$J_x = -D \frac{\delta C}{\delta x}$$

beschreibt den Teilchenfluss J_x proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{\delta C}{\delta x}$ (mit δC als Änderung der Konzentration und δx als Änderung des Ortes). Das negative Vorzeichen zeigt die entgegengesetzten Richtungen von Konzentrationsgradienten und Teilchenfluss und stellt sicher, dass D einen positiven Wert hat. Die Diffusion ist zusätzlich sehr stark von der Temperatur, jedoch auch vom Druck abhängig. Dies spiegelt sich im Diffusionskoeffizienten D wider. Die Temperaturabhängigkeit ist gegeben durch die Arrhenius-Beziehung:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

D_0 wird als präexponentieller Faktor bezeichnet, E ist die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Die Druckabhängigkeit spiegelt sich durch die Gibbs'sche freie Energie in der Aktivierungsenergie wider:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V$$

Mit ΔE als innere Energie welche der Aktivierungsenergie gleichzusetzen ist. Einen relevanten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten gibt es nur bei sehr hohem Druck, ansonsten ist er vernachlässigbar.

Mit Hilfe des Nabla-Operators $\nabla = \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix}$ lässt sich das eindimensionale erste Fick'sche Gesetz dreidimensional darstellen:

$$\mathbf{J} = -D \nabla C$$

Der Nabla-Operator ∇ schließt alle drei Richtungen des Raums mit ein.

Das zweite Fick'sche Gesetz korreliert die Änderung der Konzentration mit der Zeit und Position:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \nabla(D\nabla C)$$

In anisotropen Medien haben die verschiedenen Richtungen jeweils verschiedene Diffusionskoeffizienten. Ein Konzentrationsgradient in eine Richtung ergibt auch einen Fluss in die anderen Richtungen. Für eine monokline Kristallstruktur wird aus dem relativ einfachen Diffusionskoeffizienten nun ein symmetrischer Tensor 2. Grades:

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & D_{13} \\ 0 & D_{22} & 0 \\ D_{31} & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$$

Mit D_{11} , D_{22} , D_{33} als Diffusionskoeffizienten für die Richtungen a , b und c^* . Der Kreuzterm D_{13} bzw. D_{31} beschreibt den Fluss in c^* - bzw. a -Richtung bei einem Konzentrationsgradienten in a - bzw. c^* -Richtung. Es gilt wegen der monoklinen Symmetrie $D_{12}=D_{21}=D_{23}=D_{32}=0$. Abbildung 1.8 zeigt wie sich der Diffusionskoeffizient im Raum verhält. Die gezeigte Representation Quadric stellt den Diffusionskoeffizienten verkehrt proportional dar. Je kürzer der Radius des Ellipsoids in eine Richtung ist, desto größer ist der Diffusionskoeffizient in diese Richtung. Die kürzeste und längste Halbachse befinden sich in der (010)-Ebene. Die kürzeste Halbachse schließt - gemessen in Richtung zur positiven c^* -Achse - mit der positiven a -Achse einen Winkel von 50° ein. Die mittlere Halbachse ist parallel zur $[010]$ -Richtung (Petrishcheva et al., 2014).

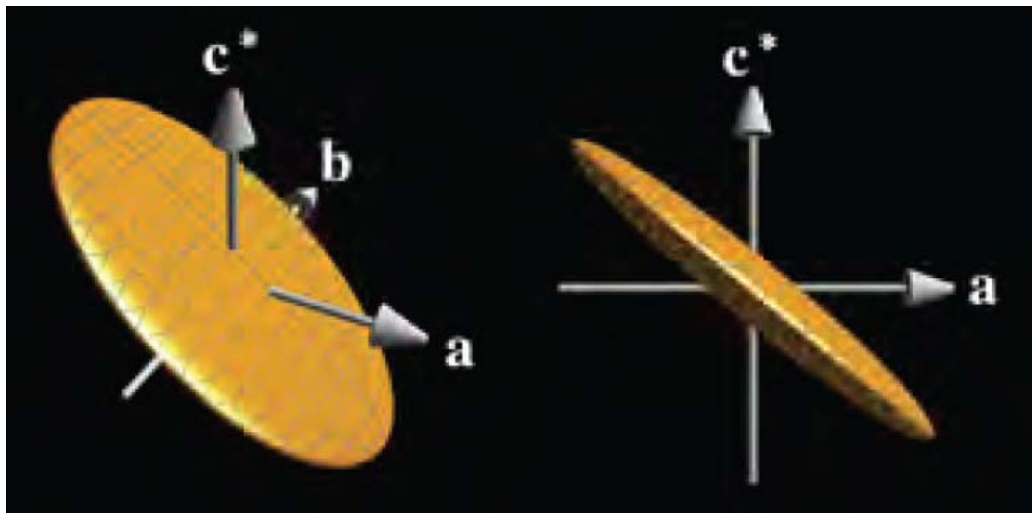


Abbildung 1.8: Representation Quadric zur verkehrt proportionalen Darstellung des Diffusionskoeffizienten; aus Petrishcheva et al. (2014)

Der Na-K Diffusionskoeffizient ist stark abhängig von der Zusammensetzung des Alkalifeldspats. Nach Petrishcheva et al. (2014) zeigt der Diffusionskoeffizient eine leichte Erhöhung bei steigendem X_{Or} im Zusammensetzungsbereich $0,85 \leq X_{Or} \leq 0,95$. Im Zusammensetzungsbereich $X_{Or} \geq 0,95$ ist die Erhöhung des Na-K Diffusionskoeffizienten noch stärker ausgeprägt.

Die Diffusion ist auch im Hinblick auf die Geometrie der Diffusionsfronten anisotrop. Schäffer et al. (2014) studierten die Diffusionsfronten gemessen senkrecht auf die (010)-Ebene und senkrecht zur (001)-Ebene. Bei einem chemischen Versatz in Richtung zu $X_{Or}=1,0$ zeigte die Diffusionsfront gemessen senkrecht auf die (010)-Ebene eine sehr scharfe Kante, während die Diffusionsfront gemessen senkrecht auf die (001)-Ebene einen gleichmäßigen Übergang zeigte (Abbildung 1.9).

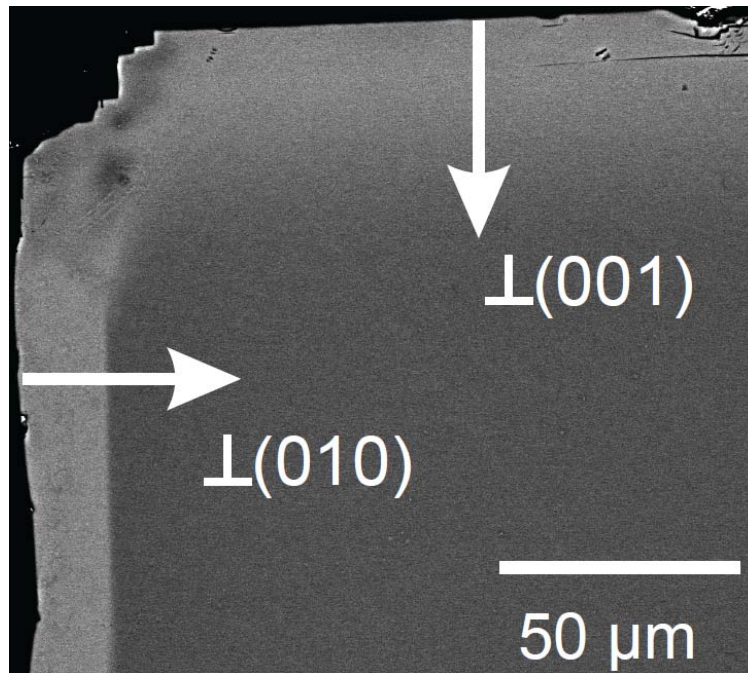


Abbildung 1.9: BSE Bild eines Alkalifeldspats mit der Ausgangszusammensetzung $X_{Or}=0,85$ ausgetauscht mit einer KCl-Schmelze in Richtung $X_{Or}=1,0$ zur Darstellung der Diffusionsfronten senkrecht zur (010)-Ebene und (001)-Ebene; aus Schäffer et al. (2014)

2 Experiment

Für das Austauschexperiment wurde ein Sanidin aus der Eiffel mit Edelsteinqualität und mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Or}_{85}\text{Ab}_{15}$ verwendet. Dieser Sanidin wurde auf 3 mm x 3 mm x 1 mm Plättchen mit zwei verschiedenen Orientierungen geschnitten und poliert (Abbildung 2.1). Ein Set mit der quadratischen 3 mm x 3 mm Fläche parallel zur (010)-Ebene und ein Set mit der quadratischen 3 mm x 3 mm Fläche parallel zur (001)-Ebene. Die Proben sind optisch rein und die Kanten zeigen vor den Versuchen keine Spuren von Rissen.

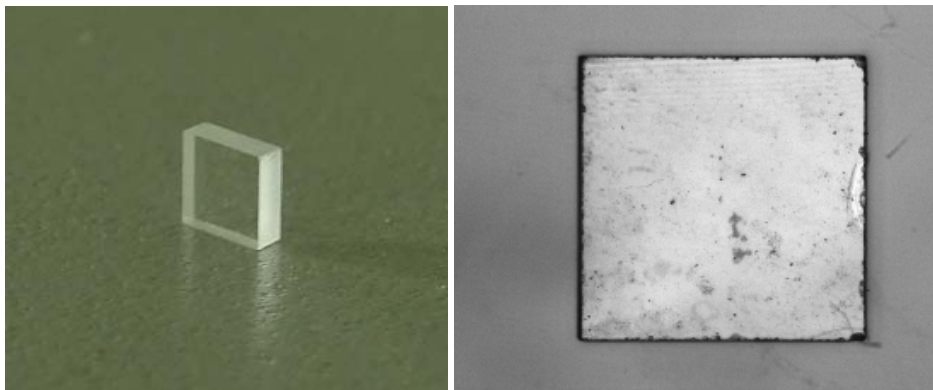


Abbildung 2.1: **links:** Edelsteinqualität-Plättchen (Sanidin aus der Eiffel) mit 3 x 3 x 1 mm (Fotografie); **rechts:** Edelsteinqualität-Plättchen mit 3 x 3 x 1 mm unter dem Auflichtmikroskop;

2.1 Austauschexperiment

Für das $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ Austauschexperiment wurde mit zwei verschiedenen Salzschnmelzen – eine mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,25$, $X_{\text{NaCl}}=0,75$ und eine mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,3$, $X_{\text{NaCl}}=0,7$ – gearbeitet (mit X_{KCl} und X_{NaCl} für den Molenbruch in einer KCl-NaCl Mischung). Die Proben wurden gemeinsam mit dem Salz in Glasröhrchen unter Vakuum verschlossen und anschließend in einem bei 850°C vorgeheizten Ofen für 2, 4, 6, 8 und 16 Tage im Ofen getempert (Abbildung 2.2). Die Proben wurden nach Entnahme aus dem Ofen an Luft bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Salz mit Wasser von den Proben gelöst und diese dann ebenfalls mit Wasser gereinigt.

Insgesamt wurden 20 Proben getempert, von denen 3 während den Versuchen beschädigt wurden und somit für die Auswertung unbrauchbar waren. Um ein konstantes Na/K Verhältnis in der Salzschnmelze zu gewährleisten wurde das Salz in 40-fachem molarem Überschuss beigelegt.

Tabelle 2.1 zeigt die für die Experimente relevanten Daten sowie die wichtigsten Ergebnisse. Tabelle 2.2 zeigt statistische Daten zu den jeweiligen Proben. Die Standardabweichung für die Rissabstände konnte nicht berechnet werden, da die Rissabstände nicht einzeln gemessen wurden, sondern die Anzahl der Abstände auf ausgewählte Längen entlang der Probenkanten.

Tabelle 2.1: Relevante Daten für das Experiment; Versuchstemperatur betrug bei allen Proben 850°C;

Name	Probengewicht [g]	KCl [g]	NaCl [g]	Versuchsdauer [d]	Risslängen [μm]	Rissabstände [μm]
(010)-25-6	0,0226	0,0613	0,1437	6	71	19,25
(010)-25-8	0,0214	0,0579	0,1359	8	95	21,52
(010)-25-16	0,0208	0,0563	0,1323	16	170	22,64
(010)-30-2	0,0225	0,0725	0,1336	2	31	
(010)-30-6	0,0236	0,0764	0,14	6	52	33,63
(010)-30-8	0,0223	0,0721	0,1324	8	58	41,43
(010)-30-16	0,0229	0,074	0,1358	16	90	43,42
(001)-25-2	0,0221	0,0596	0,1403	2	25	
(001)-25-4	0,0233	0,0633	0,1482	4	49	
(001)-25-6	0,0226	0,0611	0,1437	6	62	22,99
(001)-25-8	0,0243	0,066	0,1547	8	73	19,71
(001)-25-16	0,0234	0,0628	0,1488	16	111	21,15
(001)-30-2	0,0231	0,0746	0,137	2	14	
(001)-30-4	0,0209	0,0679	0,1236	4	29	
(001)-30-6	0,0238	0,0771	0,1409	6	31	35,54
(001)-30-8	0,0238	0,0774	0,1409	8	48	54,68
(001)-30-16	0,023	0,0742	0,1365	16	73	39,14

Tabelle 2.2: Statistische Daten;

Name	Risslängen		Rissabstände
	Messungen	Standardabweichung [μm]	Messungen
(010)-25-6	55	11,8	58
(010)-25-8	74	25,1	85
(010)-25-16	83	17,3	82
(010)-30-2	17	7,8	
(010)-30-6	48	12,5	54
(010)-30-8	50	12,2	48
(010)-30-16	62	15,8	77
(001)-25-2	50	3,4	
(001)-25-4	92	19,2	
(001)-25-6	81	21,9	54
(001)-25-8	131	9,1	89
(001)-25-16	120	20,7	91
(001)-30-2	21	3,1	
(001)-30-4	21	6	
(001)-30-6	40	4,6	30
(001)-30-8	52	7,1	32
(001)-30-16	73	8,2	56

Die Proben zeigten nach dem Tempern Rissmuster an der Oberfläche (Abbildung 2.3). Anschließend wurden sie in Harz eingebettet und senkrecht auf die entstandenen Risse poliert (Abbildung 2.3). Die Proben wurden nach der Orientierung, Prozentanteil (molar) an KCl in der Salzschnmelze und

Versuchsdauer in Tagen benannt. Demnach wurde z.B. die Probe, die mit einer Salzschnelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,25$ und $X_{\text{NaCl}}=0,75$ ausgetauscht wurde, 8 Tage getempert wurde und die senkrecht auf die [001]-Richtung poliert wurde, mit (001)-25-8 benannt. Die Proben (010)-25-2, (010)-25-4 und (010)-30-4 waren jene, die während des Versuchs beschädigt wurden.



Abbildung 2.2: **links:** Glasröhrchen vor dem Tempern; **rechts:** Glasröhrchen nach dem Tempern im nachglühenden Al_2O_3 Tiegel;

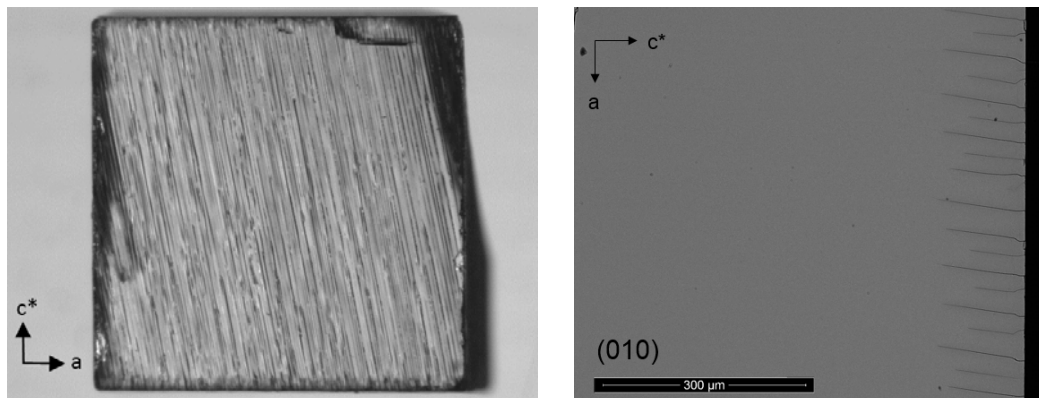


Abbildung 2.3: **links:** Unpoliertes Feldspatplättchen, 8 Tage Laufzeit, $X_{\text{KCl}}=0,3$, Blick auf die (010)-Ebene; **rechts:** poliertes Feldspatplättchen, 8 Tage Laufzeit, $X_{\text{KCl}}=0,3$, Blick auf die (010)-Ebene;

3 Methoden der Materialcharakterisierung

3.1 Mikroskopie

Mit dem optischen Mikroskop konnte eine erste Vorcharakterisierung der Rissmuster durchgeführt werden. Die Risse waren im optischen Mikroskop gut zu erkennen. Für weitere Untersuchungen reichte die Auflösung des optischen Mikroskops jedoch nicht aus. Die Risse werden gegen die Risspitze hin sehr dünn und mit den Aufnahmen, die unter dem optischen Mikroskop gemacht wurden, ließ sich die Risslänge nicht genau bestimmen.

3.2 Elektronenstrahlmikrosonde

Zum Arbeiten an der Elektronenstrahlmikrosonde wurden die Proben zuerst mit Alkohol gereinigt und dann mit Kohlenstoff bedampft.

Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde lassen sich Festkörper quantitativ und qualitativ analysieren, ohne dabei beschädigt oder zerstört zu werden. Durch das Anregen der Proben mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl werden Röntgenstrahlen, Elektronen der Probe und rückgestreute Elektronen emittiert. Mit verschiedenen Detektoren werden diese Signale gemessen und ausgewertet. In dieser Arbeit wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde des Typs CAMECA SX-100 verwendet. Die Proben wurden auf die Elemente Na, Si, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ti, Ba, Sr und O untersucht. Dabei wurden eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine Strahlstromstärke von 15 bis 20 nA verwendet. Aus den gewonnenen Daten konnte dann die chemische Zusammensetzung berechnet werden. Zur Feststellung der Ausdehnung und der Geometrie der chemisch alterierten Bereiche an der Probenoberfläche und längs der Risse wurden Elementverteilungsbilder von Na und K hergestellt.

3.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Auch für das Arbeiten am REM wurden die Proben zuerst mit Alkohol gereinigt und dann mit Kohlenstoff bedampft.

Das Rasterelektronenmikroskop verwendet beschleunigte Elektronen, die in Form eines feinen Strahls auf die Probenoberfläche fokussiert werden. Dieser Elektronenstrahl interagiert mit der Probe und generiert charakteristische Informationen wie Röntgenstrahlung, sekundär Elektronen und rückgestreute Elektronen. Mit Hilfe dieser Informationen kann unter anderem die Topographie der Oberfläche abgebildet werden. Verwendet wurde das Rasterelektronenmikroskop Inspect S, mit dem zur genaueren Untersuchung der Risse Bilder erzeugt wurden. Verwendet wurden ETD und

BSED Detektoren. Als Beschleunigungsspannung wurden 15 kV und ein Strahlstrom von 8 nA verwendet. Der Arbeitsabstand betrug 10 mm.

4 Ergebnisse

Durch den Kationenaustausch zwischen Schmelze und Feldspatkristall verschiebt sich die chemische Zusammensetzung der Proben in einen K-ärmeren Bereich. Abbildung 4.1 zeigt links ein T-X Diagramm der Alkalifeldspäte mit der Temperatur (y-Achse) aufgetragen gegen den Orthoklas-Anteil (x-Achse). Bei hohen Temperaturen sind die Alkalifeldspäte vollständig mischbar. Bei niedrigeren Temperaturen öffnet sich eine Mischungslücke. Für Alkalifeldspäte mit hohem Na-Gehalt (Albit) ändert sich die Kristallsymmetrie von monoklin zu triklin. Die Austauschexperimente fanden ausschließlich bei super-solvus Temperaturen statt, damit vollkommene Mischbarkeit bestand. Der rote Punkt zeigt die Anfangszusammensetzung der Probe an. Der rote Kreis zeigt, in welche Zusammensetzungsbereiche sich die Probe im Verlauf des Experiments verschiebt. Das rechte Diagramm zeigt eine Kurve für den maximalen chemischen Versatz, abhängig von der Zusammensetzung der Salzschnmelze (y-Achse) und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (x-Achse). Für die beiden Salzschnmelzen $X_{KCl}=0,3$ und $X_{KCl}=0,25$ ergibt sich ein maximaler chemischer Versatz von $\Delta X_{Or}=0,21$ und $\Delta X_{Or}=0,35$.

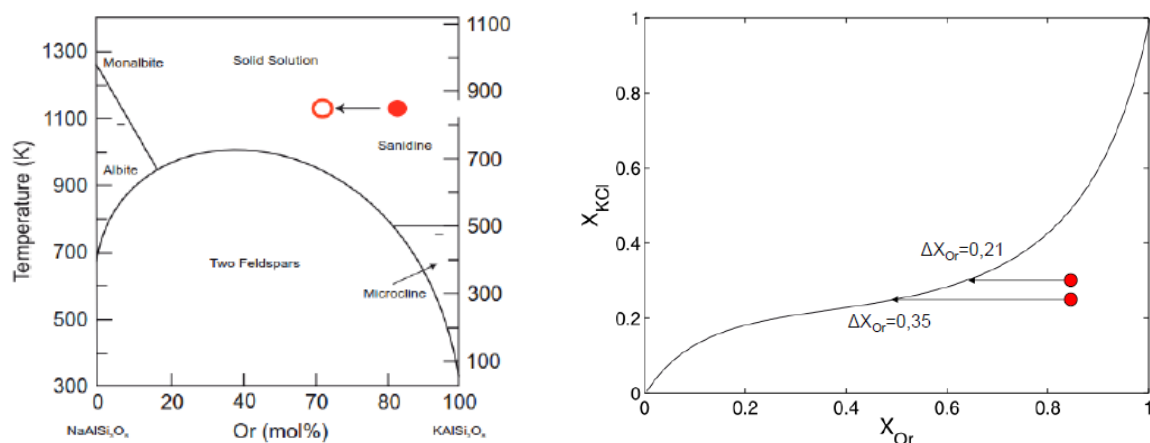


Abbildung 4.1: **links:** T-X-Diagramm mit den Stabilitätsfeldern für Albit, Monalbit, Sanidin und Mikroklin; der rote Punkt zeigt den Chemischen Versatz bei 850°C in K-ärmeren Bereich (roter Kreis); nach Deer et al.; **rechts:** Na-K Verteilung zwischen Alkalifeldspat (X_{Or}) und Salzschnmelze (X_{KCl}); maximaler chemischer Versatz bei Salzschnmelze $X_{KCl}=0,3$ und $X_{KCl}=0,25$; nach Neusser et al (2012)

Wie bereits in der Einleitung erklärt, kommt es zu Schrumpfungsrissen. Die Risse propagieren ausgehend von der Oberfläche in den Kristall hinein. Die Risse wiesen alle eine einheitliche Orientierung und regelmäßige Abstände zueinander auf. Ein einzelner Riss kann als ein ebener Kranz rund um die Probe aufgefasst werden. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Kranzes. Der Risskranz steht genau senkrecht auf die (010)-Ebene und schließt einen Winkel

von etwa 99° mit der (001)-Ebene bzw. mit der positiven a -Achse ein. Ausgehend von der (001)-Ebene dringt der Riss tiefer in die Probe ein, als ausgehend von der (010)-Ebene.

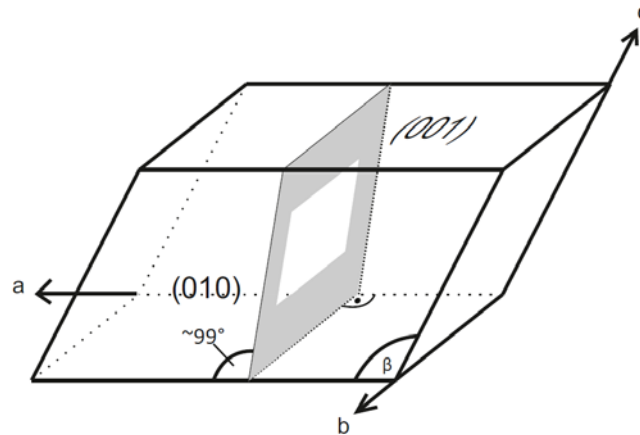


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der unpolierten Probe mit Rissebene am Rand des Kristalls

Erst durch das Polieren der Proben kommen die Risslängen zum Vorschein. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die schematische Darstellung der Proben mit den Maßen 3 mm x 3 mm x 1 mm vor dem Polieren (links) und nach dem Polieren (rechts). Die rechte Grafik zeigt die Aufsicht der polierten Probe.

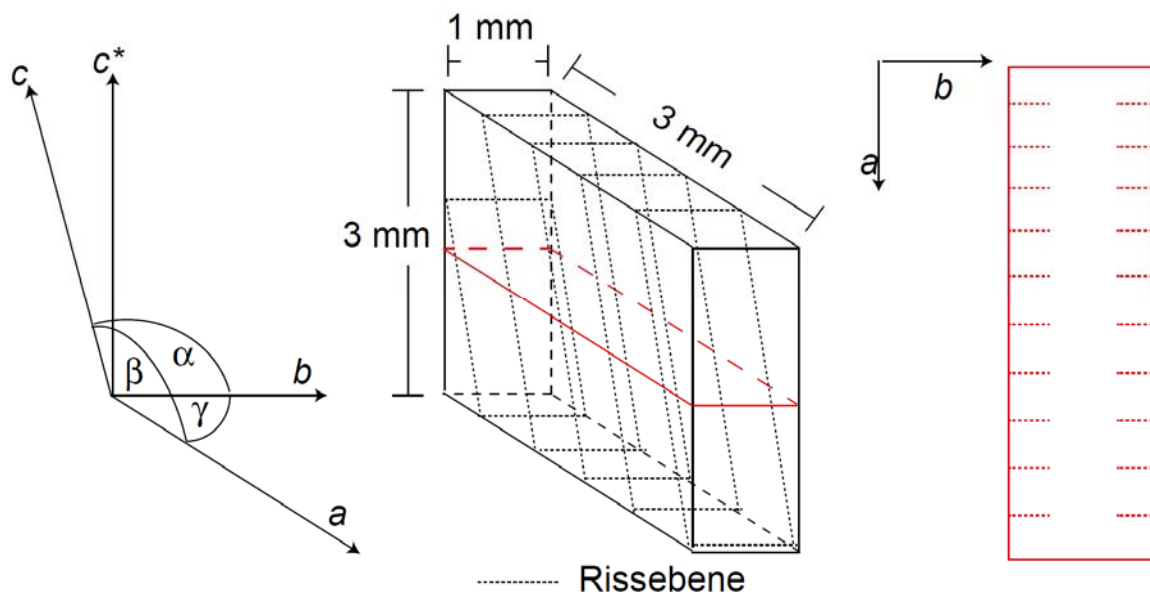


Abbildung 4.3: **links:** Darstellung der Proben mit der Orientierung (001) in 3D; **rechts:** polierte Aufsicht mit eingezeichneten Rissen; die polierte Fläche ist eine (001) Fläche und ist im mittleren Blockbild farbig dargestellt;

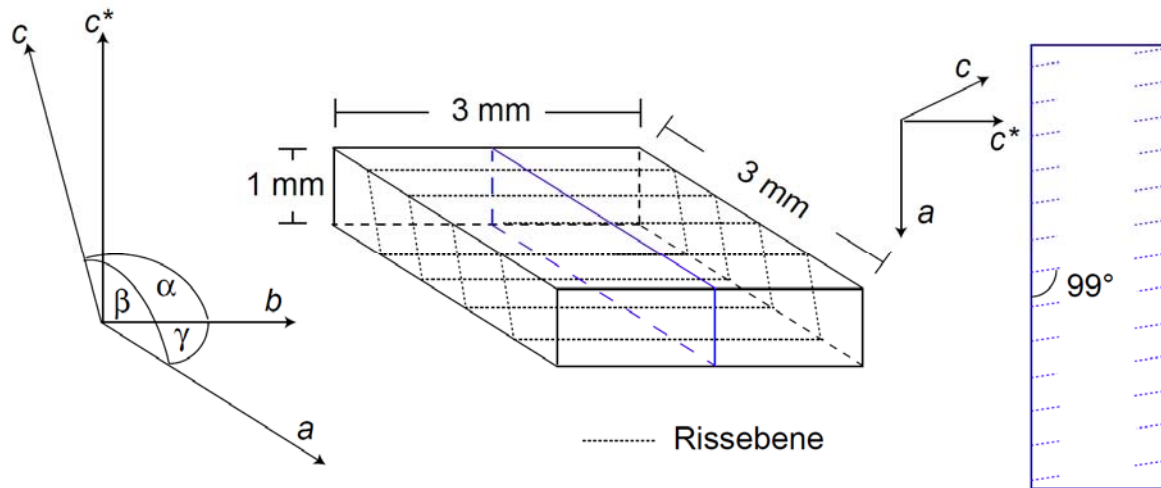
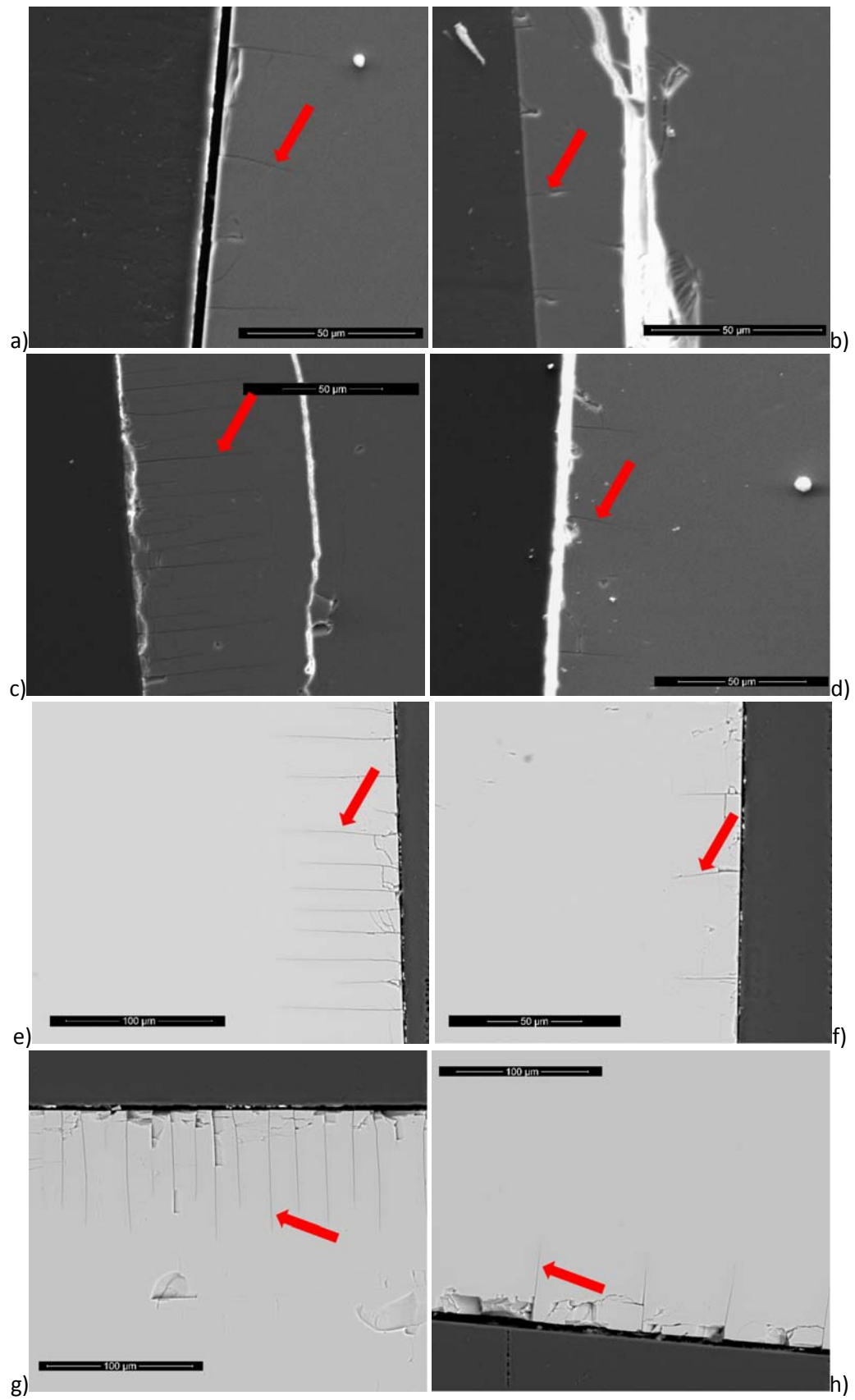


Abbildung 4.4: **links:** Darstellung der Proben mit der Orientierung (010) in 3D; **rechts:** polierte Aufsicht mit eingezeichneten Rissen; die polierte Fläche ist eine (010) Fläche und ist im mittleren Blockbild farbig dargestellt;

4.1 Risse in der (001)-Ebene

Zur Vereinfachung der Nomenklatur werden die Proben, deren polierte quadratische 3 mm x 3 mm Fläche im ursprünglichen Plättchen parallel zur (010)-Ebene liegt und somit die Risse in der Aufsicht auf eine polierte (001)-Ebene zu sehen sind, als (001)-Proben bezeichnet (siehe Abbildung 4.3).

Risse der (001)-Proben öffnen sich lateral in der (010)-Ebene und propagieren in b -Richtung und schließen somit auf die (010)-Ebene einen Winkel von 90° ein. Die Risslängen wurden anhand der mit dem REM erzeugten Bilder (Abbildung 4.5) gemessen und davon der Mittelwert errechnet (Tabelle 4.1). Abbildung 4.5 zeigt Ausschnitte vom Rand der Proben im 100er μm -Bereich. Die jeweils sehr dunklen Bereiche in den Abbildungen sind das Harz, das für die Einbettung der Plättchen verwendet wurde. In den Abbildungen 4.5a, d, g und h sind zwischen dem Harz und der Probe während der Präparation Freiräume entstanden. Die sehr hellen Flecken (Abbildung 4.5b) sind Verunreinigungen an der Oberfläche der Proben. Der rote Pfeil zeigt jeweils einen Riss in den jeweiligen Proben. Die gemittelten Risslängen reichen von den kleinsten Rissen in Probe (001)-30-2 (Abbildung 4.5b) mit $14 \mu\text{m}$ bis zu $111 \mu\text{m}$ in der Probe (001)-25-16 (Abbildung 4.5i). Bei Proben mit gegebener Versuchsdauer sind die Risse aus den Experimenten mit einer Salzzusammensetzung von $X_{\text{KCl}}=0,25$ länger als jene aus den Experimenten mit einer Salzzusammensetzung von $X_{\text{KCl}}=0,30$. Die Differenz der Risslängen der Proben mit gegebener Versuchsdauer nimmt mit der Zeit – mit Ausnahme beim Schritt von 6 auf 8 Tage – zu. Nach 2 Tagen Versuchslaufzeit ergibt sich die geringste Differenz von $11 \mu\text{m}$ und die größte Differenz von $38 \mu\text{m}$ ergibt sich nach 16 Tagen.



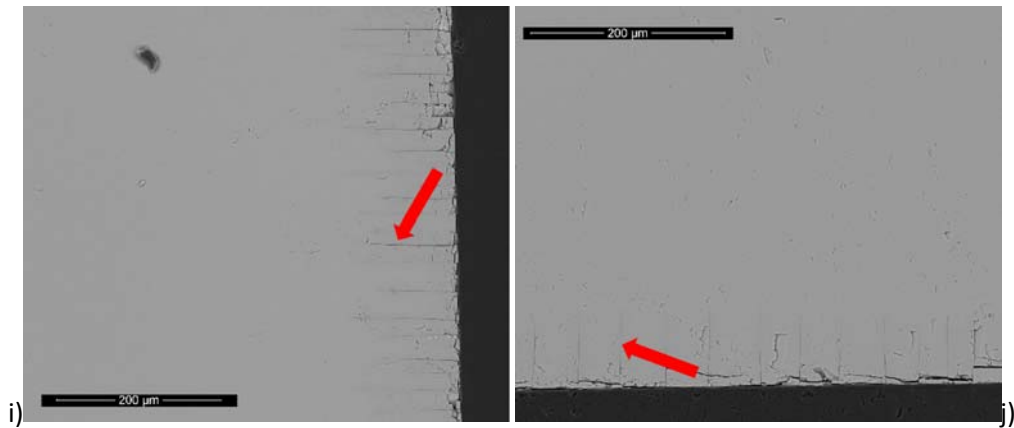


Abbildung 4.5: BSE Bilder der polierten (001)-Proben zum Messen der Risslängen:
a) $X_{KCl}=0,25$; 2 Tage b) $X_{KCl}=0,3$; 2 Tage c) $X_{KCl}=0,25$; 4 Tage d) $X_{KCl}=0,3$; 4 Tage e) $X_{KCl}=0,25$; 6 Tage
f) $X_{KCl}=0,3$; 6 Tage g) $X_{KCl}=0,25$; 8 Tage h) $X_{KCl}=0,3$; 8 Tage i) $X_{KCl}=0,25$; 16 Tage j) $X_{KCl}=0,3$; 16 Tage

Tabelle 4.1: Mittelwert der Risslängen der (001)-Proben

	2 Tage	4 Tage	6 Tage	8 Tage	16 Tage
$X_{KCl}=0,25$	25 µm	49 µm	62 µm	73 µm	111 µm
$X_{KCl}=0,30$	14 µm	29 µm	31 µm	48 µm	73 µm

4.2 Risse in der (010)-Ebene

Proben, deren polierte quadratische 3 mm x 3 mm Fläche im ursprünglichen Plättchen parallel zur (001)-Ebene liegt und somit die Risse in der Aufsicht auf eine polierte (010)-Ebene zu sehen sind, werden als (010)-Proben bezeichnet (siehe Abbildung 4.4).

Risse, der (010)- Proben öffnen sich lateral in der (001)-Ebene und propagieren in eine [001]-Richtung. Es wurden Versuche mit zwei verschiedenen Salzschnmelzen - $X_{KCl}=0,25$ und $X_{KCl}=0,3$ – zu je 2, 4, 6, 8 und 16 Tagen durchgeführt, wobei die Proben (010)-25-2, (010)-25-4 und (010)-30-4 während des Temperns im Muffelofen beschädigt und somit unbrauchbar wurden. Abbildung 4.6 zeigt Ausschnitte vom Rand der Proben. Die dunkelgrauen Bereiche zeigen das Harz das beim Einbetten der Proben verwendet wurde. Die Bereiche in hellerem grau zeigen die Probe. Von der Kante in Richtung Probenmitte sind Risse zu erkennen. Tabelle 4.2 zeigt die Risslängen. Je länger die Versuchslaufzeit der Proben, desto länger sind die Risse. Die kürzesten Risse entstanden bei der Probe (010)-30-2 (Abbildung 4.6a) mit einer durchschnittlichen Länge von 31 µm, die längsten bei der Probe (010)-25-16 mit einer durchschnittlichen Länge von 170 µm. Bei Proben mit gegebener Versuchsdauer sind jene Risse der Experimente mit einer Salzzusammensetzung von $X_{KCl}=0,25$ länger als mit $X_{KCl}=0,30$. Die Differenz der Risslängen der Proben mit gegebener Versuchsdauer nimmt mit der Zeit zu. Während nach 6 Tagen die Differenz 19 µm ergibt, unterscheiden sich die Risslängen nach 16 Tagen um 80 µm. Die Abmessungen der Winkel (rote Markierung in Abbildung 4.6) zeigen keine Änderungstendenz mit der Versuchsdauer oder Salzzusammensetzung. Sie ergeben im Durchschnitt ca. 99° zur positiven α -

Achse. Die Richtung der Risse ist in den ersten Bereichen in etwa senkrecht auf die (001)-Ebene und lenkt erst nach einigen μm in die charakteristische Richtung ein.

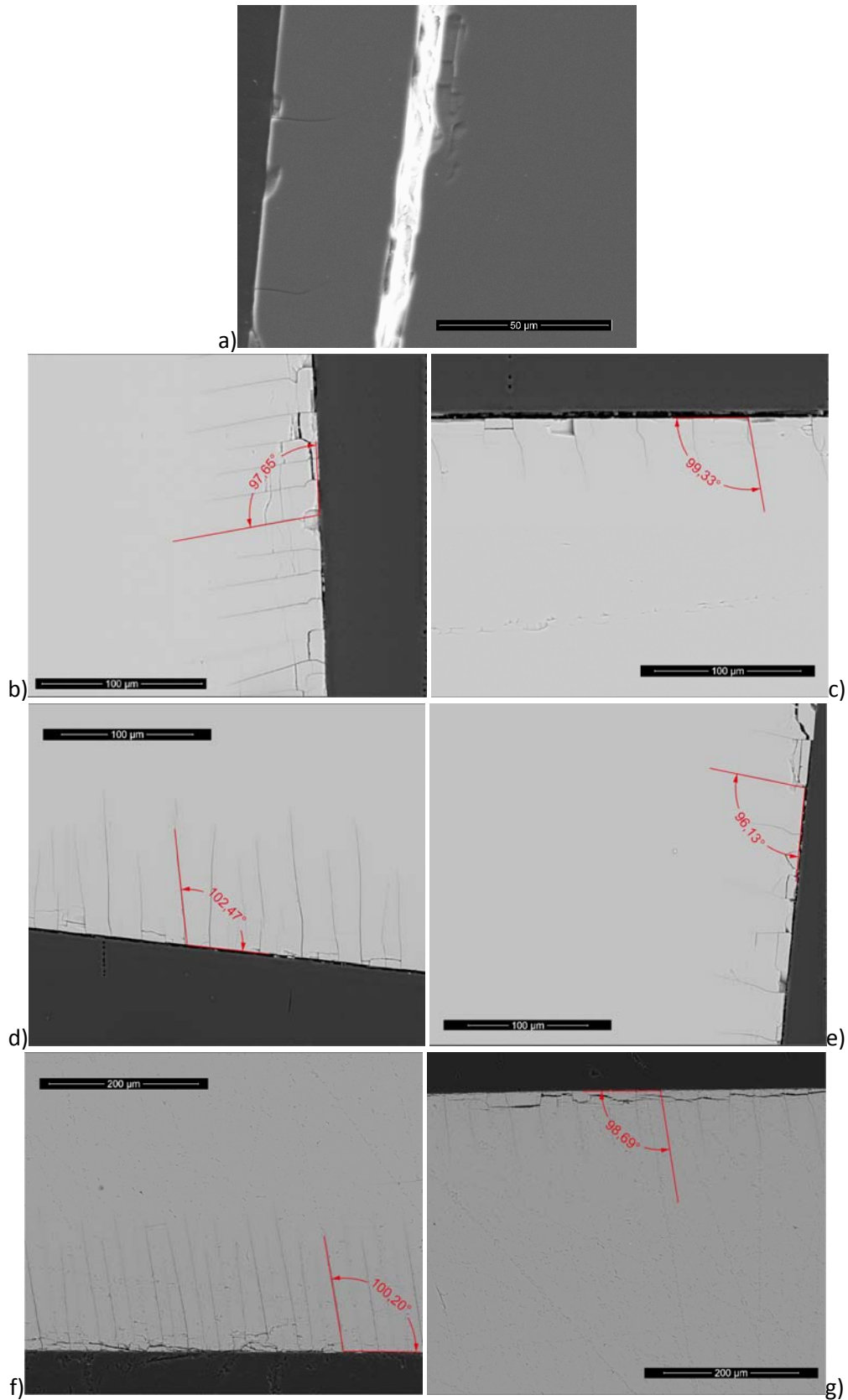


Abbildung 4.6: BSE Bilder von den polierten (010)-Ebenen zum Messen der Risslängen:
a) $X_{\text{KCl}}=0,30$; 2 Tage b) $X_{\text{KCl}}=0,25$; 6 Tage c) $X_{\text{KCl}}=0,3$; 6 Tage d) $X_{\text{KCl}}=0,25$; 8 Tage e) $X_{\text{KCl}}=0,3$; 8 Tage
f) $X_{\text{KCl}}=0,25$; 16 Tage g) $X_{\text{KCl}}=0,3$; 16 Tage;

Tabelle 4.2: Mittelwert der Risslängen der (010)-Proben;

	2 Tage	6 Tage	8 Tage	16 Tage
$X_{KCl}=0,25$	-	71 μm	95 μm	170 μm
$X_{KCl}=0,30$	31 μm	52 μm	58 μm	90 μm

4.3 Risslängen

Abbildung 4.7 zeigt die interpolierten Kurven an die vier Datenreihen aus den Tabellen 4.1 und 4.2. Im Vergleich sind jene Risse die unter dem größeren chemischen Versatz ($X_{KCl}=0,25$) entstanden sind länger als jene die unter kleinerem chemischen Versatz ($X_{KCl}=0,30$) erzeugt wurden. Risse der (010)-Proben sind länger als Risse der (001)-Proben. Die Risslängen der vier Probenreihen – (010)-25, (010)-30, (001)-25 und (001)-30 – nehmen linear mit der Versuchsdauer zu. Dies entspricht einer konstanten Propagationsgeschwindigkeit. Jedoch extrapolieren die Kurven nicht in den Koordinatenursprung. Bei gegebener Probenorientierung zeigen die Risse die unter dem größeren chemischen Versatz gebildet wurden eine größere Propagationsgeschwindigkeit als jene Risse die unter dem kleineren chemischen Versatz entstanden sind. Der Unterschied in den Propagationsraten in den (010)-Proben ist größer als der Unterschied in den Propagationsraten in den (001)-Proben.

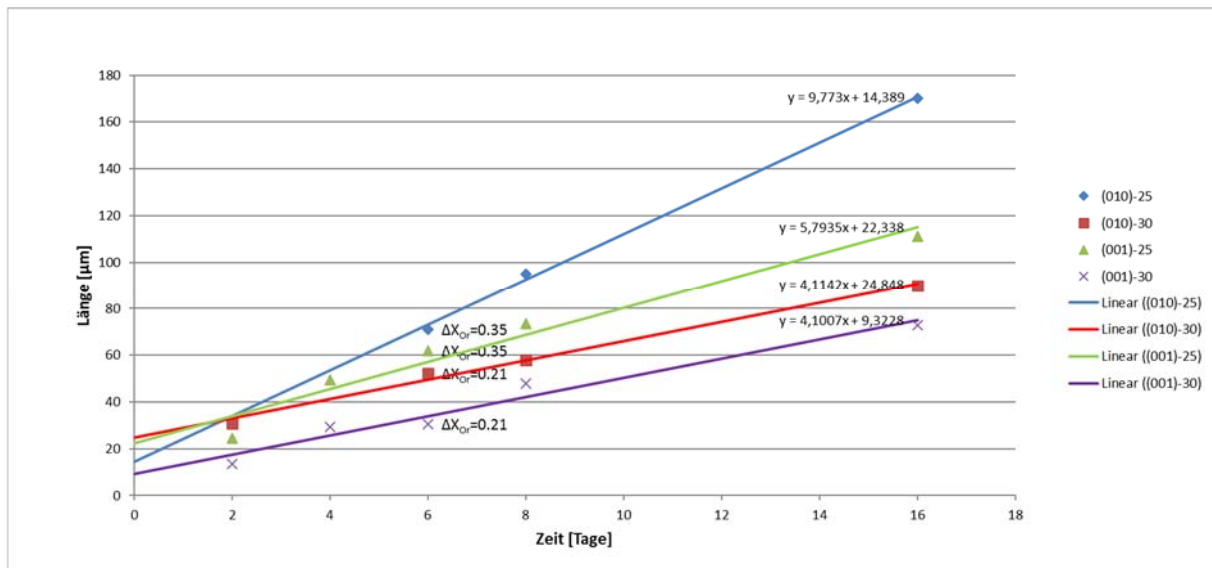


Abbildung 4.7: lineare Interpolation der durchschnittlichen Risslängen aufgetragen gegen die Zeit;

4.4 Risspropagation

Die Wachstumsrate der Risse ist bei allen vier Proben konstant. Sie unterscheiden sich jedoch in der Risswachstumsrate (Tabelle 4.3). Die Wachstumsrate steigt in der Reihenfolge: (001)-30 mit 4,1007 $\mu\text{m/d}$, (010)-30 mit 4,1142 $\mu\text{m/d}$, (001)-25 mit 5,7935 $\mu\text{m/d}$ und (010)-25 mit 9,7730 $\mu\text{m/d}$. Das

Risswachstum ist im Zuge dieser Arbeit deutlich stärker von der Konzentration des austauschenden Salzes als von der Orientierung der Probe abhängig. Allgemein erhöht ein größerer Anteil an Na^+ in der Salzschnmelze die Risswachstumsrate. Zusätzlich sind die Wachstumsraten bei gegebener Salzzusammensetzung der (010)-Proben größer als jene der (001)-Proben.

Tabelle 4.3: Risswachstumsraten in [$\mu\text{m}/\text{d}$];

	Risswachstumsraten [$\mu\text{m}/\text{d}$]
(010)-25	9,7730
(010)-30	4,1142
(001)-25	5,7935
(001)-30	4,1007

4.5 Elementverteilung

Die Elementverteilungsbilder (Abbildung 4.8) der Risse zeigen den chemischen Versatz in den einzelnen Bereichen der Probe. Je heller ein Bereich im Bild ist, desto mehr Natrium enthält dieser. Je dunkler ein Bereich, desto mehr Kalium. Die Bilder zeigen zwei verschiedene Diffusionsprofile. Proben mit gegebener Versuchsdauer und Salzzusammensetzung, jedoch unterschiedlicher Orientierung zeigen jeweils unterschiedliche Profile. Weiters unterscheiden sich die Diffusionsprofile in den Risspitzen. Die Diffusionsprofile der Risse in den (010)-Proben haben ein etwas spitzeres Ende als jene in den (001)-Proben. Auffällig ist außerdem der Bereich zwischen den Rissen. In den (001)-Proben sind die Zwischenräume Na-reicher als in den (010)-Proben. Dadurch ergeben sich 2 unterschiedliche Diffusionsfronten (Abbildung 4.9). Dies lässt sich durch die geringeren Rissabstände erklären (wird im Kapitel Interpretation erläutert).

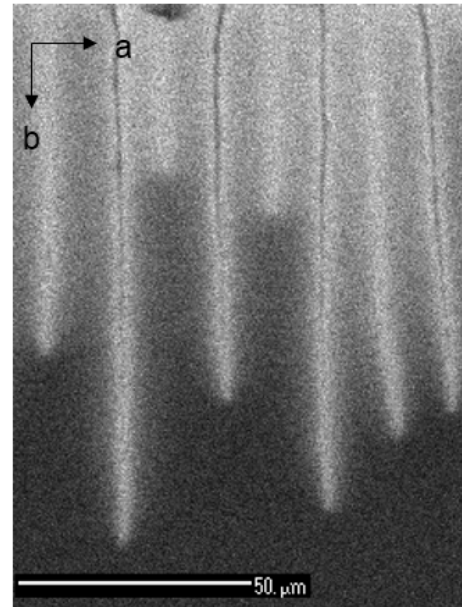
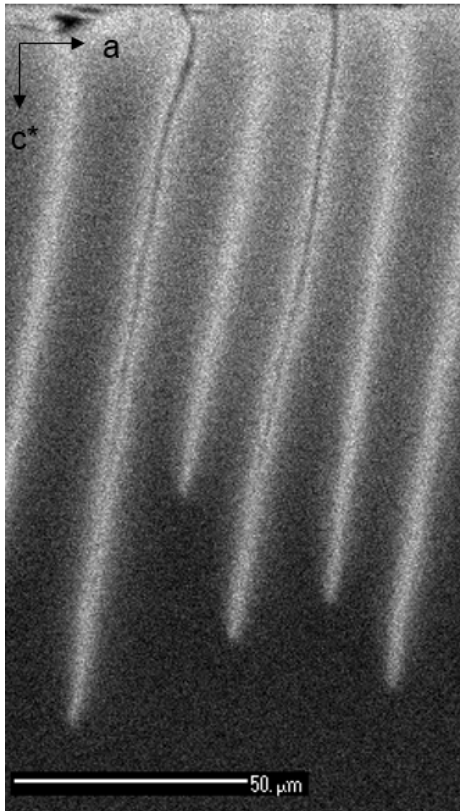


Abbildung 4.8: **links:** Elementverteilungsbild der Probe (010), $X_{\text{KCl}}=0,25$, 4 Tage;
rechts: Elementverteilungsbild der Probe (001)-Ebene, $X_{\text{KCl}}=0,25$, 4 Tage;

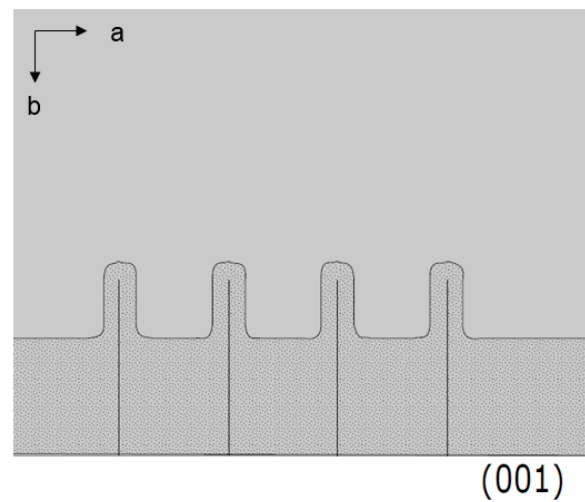
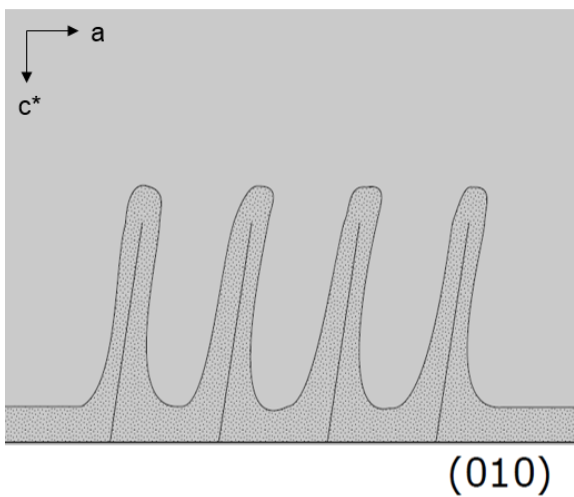


Abbildung 4.9: **links:** Schematische Darstellung des Diffusionsprofils der Probe (010); **rechts:** Schematische Darstellung des Diffusionsprofils der Probe (001);

5 Interpretation

Durch den Austausch von K^+ - und Na^+ - Ionen zwischen Salzschnelze und Alkalifeldspat bildet sich rund um einen unveränderten K-reichen Kern eine K-ärmere Schicht. Durch die Unterschiede in den Ionen-Radien verringern sich die Gitterparameter der Einheitszellen im Randbereich der Probe. Diese Oberflächenlage unterliegt somit einer negativen Eigendehnung. Durch die mechanische Kopplung mit dem in Relation sehr großen nicht ausgetauschten und damit in seiner Größe unveränderten Kern, bleibt die ausgetauschte Oberflächenlage in ihrer ursprünglichen Form. Dadurch entstehen Spannungen im Randbereich der Probe in Form von elastischer Dehnung, um die Eigendehnung zu kompensieren. Je größer der chemische Versatz im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist, desto höher sind die Spannungen. Der chemische Versatz ist in der Kontaktzone mit der Salzschnelze am größten und nimmt ins Probeninnere ab.

Übersteigen diese Spannungen einen kritischen Punkt, kommt es zur Rissbildung. Neusser et al. (2012) berechneten eine kritische Spannung um Risse in eine allgemeine Richtung zu generieren von $\leq 0,35$ GPa.

Scheidl et al. (2014) konnten mit ihren Untersuchungen etwas genauer in die Thematik der Rissentstehung eindringen. Sie konnten einen chemischen Versatz von mindestens 13 mol% in Richtung zu Na-reicheren Zusammensetzungen messen, um Risse zu generieren. Daraus errechneten sie eine kritische Spannung von in etwa 0,325 GPa.

5.1 Rissentstehung

Die Diffusion und somit der Spannungsaufbau beginnen unmittelbar nachdem das Salzgemisch geschmolzen und im Kontakt mit Feldspat ist. Die Entstehung der Risse jedoch beginnt zu einem späteren Zeitpunkt. Dieser lässt sich im Zuge dieser Arbeit nicht ermitteln, da die Versuchsreihen bei 2 Tagen beginnen und Risse bereits vorhanden sind. Es handelt sich hierbei um sogenannte „Mode 1“ Risse (Anderson, 2005). „Mode 1“ Risse sind dadurch charakterisiert, dass sie sich lateral öffnen. Die beiden entstehenden freien Flächen haben keinen anderen Versatz gegeneinander als die Öffnung senkrecht zur Rissebene.

Die Reihenfolge der Rissbildung kann jedoch bestimmt werden. Durch die bereits bekannten Risswachstumsraten kann auf den Spannungsaufbau geschlossen werden. Höhere Risswachstumsraten bedeuten auch schnelleren Spannungsaufbau. Bei den Proben mit schnellerem Spannungsaufbau beginnt die Rissbildung früher als bei Proben mit langsamerem Spannungsaufbau. Demnach entstehen Risse der (010)-25-Proben zuerst, dann Risse der (001)-25-Proben, dann Risse der (010)-30-Proben und zuletzt Risse der (001)-30-Proben. Abbildung 4.7 zeigt, dass die Schnittpunkte mit der y-Achse (Risslänge) über dem Null-Punkt liegen. Bei konstantem Risswachstum bedeutet dies, dass das Risswachstum im Moment der Rissentstehung wesentlich höher ist, als danach.

Sobald sich der Riss geöffnet hat dringt Salzschnmelze ein und ein konstantes Wachstum tritt ein. Abbildung 5.1 zeigt die schematische Darstellung der Rissentstehung mit den Phasen a, b, c und d. In Phase a (Abbildung 5.2) beginnt die Diffusion und somit der Spannungsaufbau. Phase b (Abbildung 5.2) beginnt, sobald die kritische Spannung erreicht ist und die Probe zu reißen beginnt – der Riss erhält zunächst praktisch instantan eine endliche Länge. In Phase c (Abbildung 5.2) ist die Spannung zunächst abgebaut und der Riss füllt sich mit der Salzschnmelze. Diffusion findet wieder statt, wobei nun auch lateral durch die Risswände Na in den Kristall aufgenommen und K abgegeben werden kann. Es baut sich erneut mechanische Spannung auf. Wieder muss eine gewisse kritische Spannung überschritten werden, bis der Riss weiter propagiert (Phase d, Abbildung 5.2).

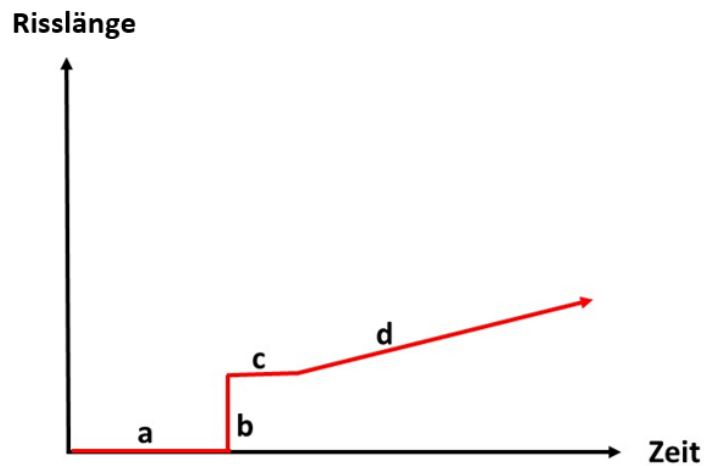


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Rissentstehung mit der Risslänge aufgetragen gegen die Zeit;

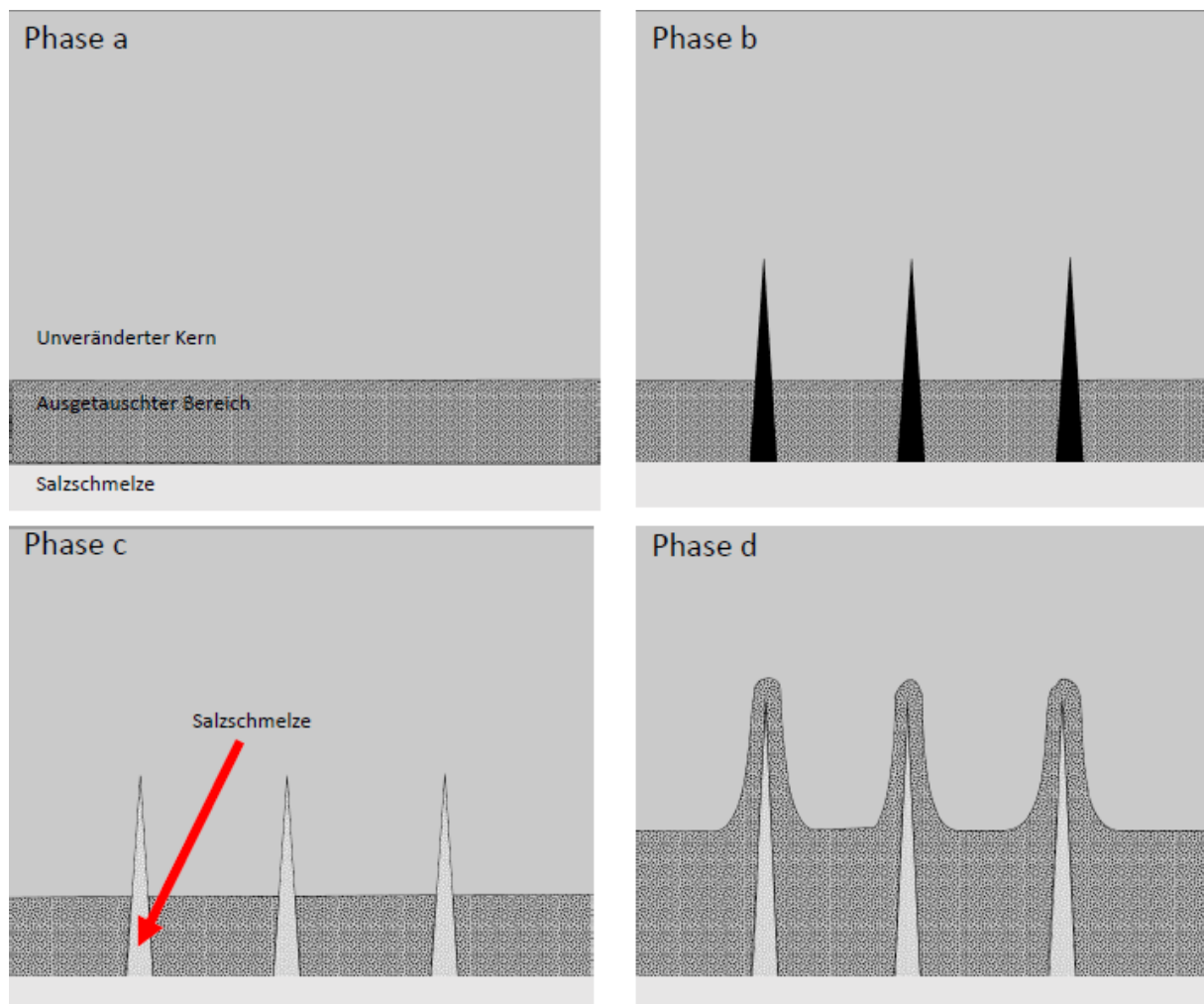


Abbildung 5.2: Rissentstehungsphasen: **Phase a:** Na-K Austausch zwischen Probe und Salzschmelze und Eindringen von Na in den Kristall bzw. Abfuhr von K aus dem Kristall über Diffusion; **Phase b:** Instantane Rissentstehung; **Phase c:** Salzschmelze dringt in die Risse ein; **Phase d:** Na-K Austausch am Rand des Risses generiert Spannung für konstantes Risswachstum;

Aus der konstanten Rate der Risspropagation lässt sich ableiten, dass sich nach dem Eindringen der Salzschmelze in die Risse rasch ein stationäres Diffusionsprofil an der Risspitze aufbaut. Dadurch

entsteht ein konstanter Fluss von Na^+ -Ionen in den Feldspat. Damit wird mit konstanter Rate elastische Verformungsenergie generiert, die mit konstanter Rate durch die Risspropagation wieder abgebaut wird.

5.2 Rissabstände

Nach Scheidl et al. (2014) sind die Rissabstände vom chemischen Versatz abhängig. Wie auch in dieser Arbeit wurden für die Experimente Sanidine aus der Eiffel mit $X_{\text{Or}}=0.85$ verwendet. Mit zunehmendem chemischen Versatz in Richtung zu Orthoklas-ärmeren Zusammensetzungen sinken die Rissabstände (Abbildung 5.3). Der Unterschied in den Abständen der verschiedenen Orientierungen (jedoch gleicher Salzzusammensetzung) resultiert aus der Probenpräparation. Die Plättchen sind einmal in [001]-Richtung und ein anderes Mal in [010]-Richtung abgeflacht. In anisotropen Materialien wie in diesem Fall ergeben sich dadurch unterschiedliche Spannungsverhältnisse.

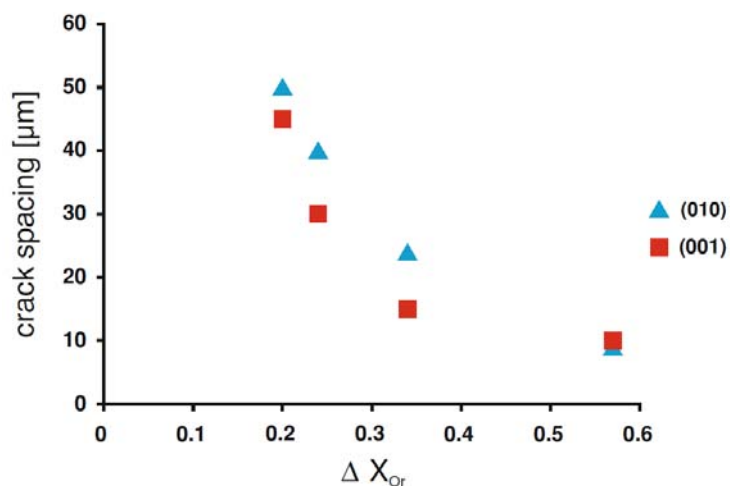


Abbildung 5.3: Rissabstände in Abhängigkeit vom chemischen Versatz ΔX_{Or} ; aus Scheidl et al., 2014

Diese Abhängigkeit der Rissabstände ist auch im Zuge dieser Arbeit zu beobachten (Abbildung 5.4). Risse in Proben, die mit einer Salzschnmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0.3$ ausgetauscht wurden (entspricht einem maximalen Versatz von $\Delta X_{\text{Or}}=0.21$), haben deutlich größere Abstände als Risse in Proben, die mit einer Salzschnmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0.25$ (entspricht einem maximalen Versatz von $\Delta X_{\text{Or}}=0.35$) ausgetauscht wurden. Dies ist auf die größeren induzierten Spannungen zurückzuführen. Größerer chemischer Versatz bedeutet größere Änderung der Gitterparameter und somit höhere Spannung, die mit einer höheren Anzahl an Rissen abgebaut wird. Die Rissabstände bleiben mit der Zeit konstant. Es bilden sich also nach der erstmaligen Entstehung der Risse keine weiteren.

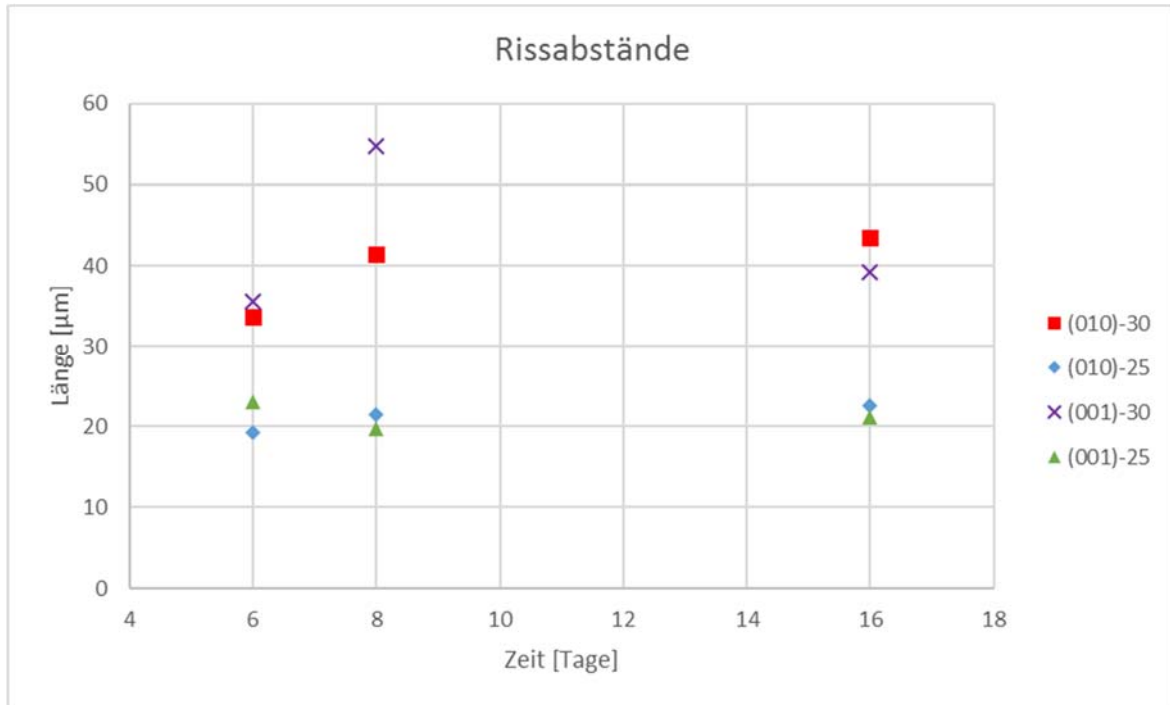


Abbildung 5.4: Rissabstände der verschiedenen Proben aufgetragen gegen die Zeit

5.3 Diffusionsprofile

Wie bereits im Kapitel Ergebnisse beschrieben, sind zwei verschiedene Diffusionsprofile zu erkennen. Diese entstehen durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und somit unterschiedliche Diffusion in die in dieser Arbeit relevanten Richtungen. Bei den (001)-Proben ist die Diffusion in die Risspropagationsrichtung langsamer als bei (010)-Proben. Daraus resultiert die unterschiedliche Risswachstumsrate und somit die unterschiedlichen Risslängen. Der Diffusionskoeffizient wird mit einem Tensor 2. Stufe beschrieben:

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & D_{13} \\ 0 & D_{22} & 0 \\ D_{31} & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$$

Mit D_{11} , D_{22} und D_{33} für die Diffusionskoeffizienten in die Richtungen a , b und c^* . Der Kreuzterm D_{13} bzw. D_{31} beschreibt den Fluss in c^* - bzw. a -Richtung bei einem Konzentrationsgradienten in a - bzw. c^* -Richtung. Auf Grund der monoklinen Symmetrie gilt $D_{12}=D_{21}=D_{23}=D_{32}=0$. Der Tensor für einen Alkalifeldspat mit $X_{Or}=0,86$ wurde von Petrishcheva et al. (2014) experimentell bestimmt und graphisch dargestellt (Tabelle 5.2, Abbildung 1.8). Wie Tabelle 5.1 zeigt, ist der Diffusionskoeffizient in b -Richtung deutlich kleiner als der Diffusionskoeffizient in c^* -Richtung. Obwohl die Risse nicht exakt in c^* -Richtung, sondern um einige Grad abweichend verlaufen, kann davon ausgegangen werden, dass der Diffusionskoeffizient in diese Richtung nur gering davon abweicht. Abbildung 1.8 zeigt wie sich der Diffusionskoeffizient im Raum verhält. Diese Grafik stellt den

Diffusionskoeffizienten verkehrt proportional dar. Je flacher das Ellipsoid in eine Richtung ist, desto größer ist der Diffusionskoeffizient in diese Richtung. Die kürzeste und längste Halbachse befinden sich in der (010)-Ebene. Die kürzeste Halbachse schließt - gemessen zur positiven c^* -Achse - mit der positiven a -Achse einen Winkel von 50° ein. Die mittlere Halbachse ist parallel zur [010]-Richtung (Petrishcheva et al., 2014).

Tabelle 5.1: Diffusionskoeffizienten; aus Petrishcheva (2014)

K mole fraction	0.86
D11 [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	1.5×10^{-4}
D22 [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	1.6×10^{-5}
D33 [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	2.1×10^{-4}
D13 [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	1.7×10^{-4}

5.4 Berechnungen

Das Folgende Kapitel veranschaulicht die Berechnungen für die Dehnungen und Spannungen für die verschieden orientierten Proben. Als Quelle für die Berechnungen dient vor allem Scheidl et al. (2014).

5.4.1 Eigenstrain

Wir beschreiben das monokline Kristallgitter mit den Achsen a , b und c mit den Winkeln $\alpha=\gamma=90^\circ$ und $\beta>90^\circ$. Die Änderung der Gitterparameter wird mit $a_0, b_0, c_0, \beta_0 \rightarrow a_1, b_1, c_1, \beta_1$ beschrieben. Der Eigendehnungs-Tensor für ein monoklines Kristallsystem lautet wie folgt:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}, \text{ mit}$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{a_1}{a_0} - 1,$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{b_1}{b_0} - 1,$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{c_1 \sin \beta_1}{c_0 \sin \beta_0} - 1,$$

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{c_1 \cos \beta_1}{2c_0 \sin \beta_0} - \frac{a_1 \cos \beta_0}{2a_0 \sin \beta_0}.$$

Die Gitterparameter zur Berechnung der Eigendehnung nach Kroll et al. (1986) sind für die Zusammensetzungen $X_{\text{or}}=0,85$ und $X_{\text{or}}=0,69$ gegeben (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Zusammensetzungsabhängigkeit der Gitterparameter nach Kroll et al. (1986)

	$X_{Or}=0,85$	$X_{Or}=0,69$
a (Å)	8,54	8,47
b (Å)	13,026	13,02
c (Å)	7,171	7,168
β	115,99°	116,01°

Daraus ergibt sich für einen chemischen Versatz von $X_{Or}=0.85$ zu $X_{Or}=0.69$ folgender Eigendehnungs-Tensor:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} -7,6 \cdot 10^{-3} & 0 & -1,9 \cdot 10^{-3} \\ 0 & -5,11 \cdot 10^{-4} & 0 \\ -1,9 \cdot 10^{-3} & 0 & -5,9 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix}$$

5.4.2 Berechnung der Dehnung und Spannung in einer (010)-Schicht

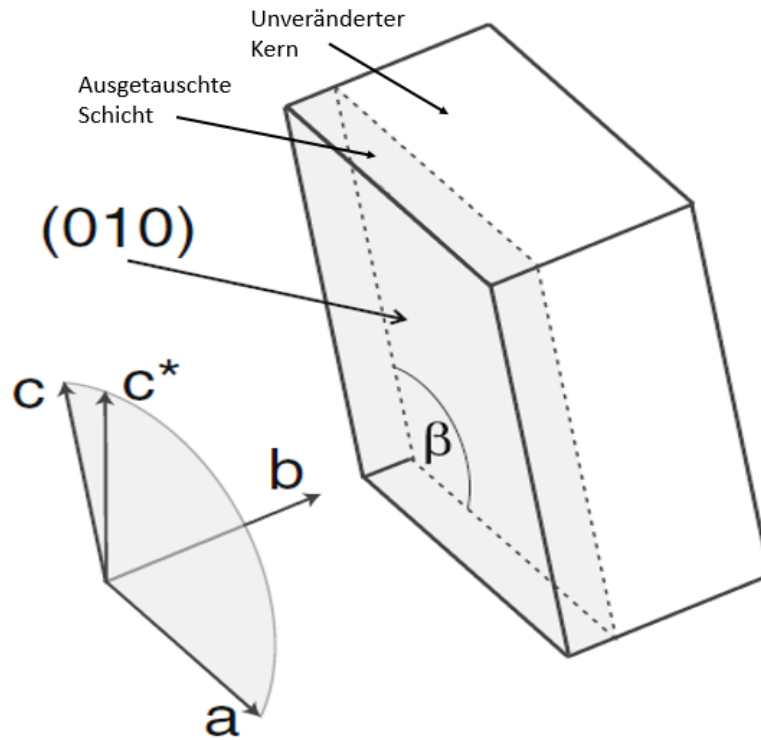


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung einer ausgetauschten (010)-Schicht auf einem unveränderten Kern; Nach Scheidl et al. (2014)

Die totale Dehnung ε_{ij}^{tot} ergibt sich aus der Summe von Eigendehnung ε_{ij} und elastischer Dehnung ε_{ij}^{el} :

$$\varepsilon_{ij}^{tot} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ij}^{el}$$

Die ausgetauschte (010)-Schicht ist um ein vielfaches kleiner als der unveränderte Kern. Die an dem festeren Kern haftende Schicht ist demnach nur in die [010]-Richtung dehnbar aber in der (010)-Ebene in ihren Abmessungen durch den Kontakt mit dem mechanisch viel stabileren, in guter Näherung als „starr“ zu betrachtenden Kern fixiert. Daraus ergibt sich für die Komponenten $\varepsilon_{11}^{tot} = \varepsilon_{33}^{tot} = \varepsilon_{13}^{tot} = \varepsilon_{31}^{tot} = 0$. Auf Grund der monoklinen Symmetrie ergibt sich ebenfalls für die Komponenten $\varepsilon_{12}^{tot} = \varepsilon_{21}^{tot} = \varepsilon_{23}^{tot} = \varepsilon_{32}^{tot} = 0$.

Wir erhalten nun für die elastische Dehnung: $\varepsilon_{ij}^{el} = \varepsilon_{ij}^{tot} - \varepsilon_{ij}$

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{11} & 0 & -\varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22}^{el} & 0 \\ -\varepsilon_{31} & 0 & -\varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Die einzige Unbekannte im Tensor für die elastische Dehnung bleibt ε_{22}^{el} , welche wir durch weitere Einschränkungen berechnen müssen. Dafür transformieren wir zunächst den Tensor mittels Voigt

Notation in einen Vektor: $\varepsilon_{ij}^{el} = \varepsilon_j^{el}$, mit den Indizes 11→1, 22→2, 33→3, 12=21→4, 13=31→5, 23=32→6;

Nach dem Hookeschen Gesetz berechnet sich die Spannung σ_i aus dem Produkt der Elastizitätskonstanten c_{ij} und der elastischen Dehnung ε_j^{el} : $\sigma_i = c_{ij} \cdot \varepsilon_j^{el}$

Nach der Voigt Notation und der Einstein'schen Summenkonvention erhalten wir

$$\varepsilon_j^{el} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{el} \\ \varepsilon_2^{el} \\ \varepsilon_3^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_4^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6^{el} \end{pmatrix}, \text{ und } c_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{64} & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

Bei Austausch mit einem flüssigen Medium gibt es keine Scherspannung und da der Versuch unter Normaldruck stattfand, gibt es auch keine Spannungen auf die Oberfläche und daher erhalten wir für $\sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_6 = 0$.

Nun erhalten wir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ 0 \\ \sigma_3 \\ 0 \\ \sigma_5 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{64} & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{el} \\ \varepsilon_2^{el} \\ \varepsilon_3^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_4^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5^{el} \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6^{el} \end{pmatrix}$$

Von den 6 Gleichungen sind 4 unabhängig und somit können wir mit Hilfe der Elastizitätskonstanten (Tabelle 5.3) $\sigma_1, \sigma_3, \sigma_5, \varepsilon_2^{el}$ berechnen.

Tabelle 5.3: Elastizitätskonstanten von Sanidin berechnet für 850°C; aus Scheidl et al. (2014)

	$c_{i,1}$	$c_{i,2}$	$c_{i,3}$	$c_{i,4}$	$c_{i,5}$	$c_{i,6}$
$c_{1,j}$	61,8	43,8	34	0	-4,4	0
$c_{2,j}$	43,8	159,5	14,6	0	1,5	0
$c_{3,j}$	34	14,6	129,2	0	-28,9	0
$c_{4,j}$	0	0	0	14,5	0	0,3
$c_{5,j}$	-4,4	1,5	-28,9	0	29,4	0
$c_{6,j}$	0	0	0	0,3	0	36,4

In Tensor Notation ergibt sich die Spannung zu

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0,39 & 0 & -0,025 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0,025 & 0 & 0,27 \end{pmatrix} \text{GPa}$$

und die elastische Dehnung

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \begin{pmatrix} 7,6 \cdot 10^{-3} & 0 & 1,9 \cdot 10^{-3} \\ 0 & -0,0021 & 0 \\ 1,9 \cdot 10^{-3} & 0 & 5,9 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Nach Scheidl et al. (2014) liegen die Hauptachsen des Spannungstensors und des elastischen Tensors nicht parallel zueinander. Sie liegen auch nicht parallel zur a - und c^* -Achse des Feldspatkristalls.

Für die Hauptachsen des Spannungstensors erhalten wir laut Scheidl et al. (2014) $\sigma_1 = 0,40$ GPa, und $\sigma_3 = 0,27$ GPa. Auf die positive a -Achse schließt σ_1 einen Winkel von $\phi = 11,72^\circ$ ein. Abbildung 5.6 zeigt die Lage der Risse zu den Hauptachsen des Spannungstensors σ_1 und σ_3 .

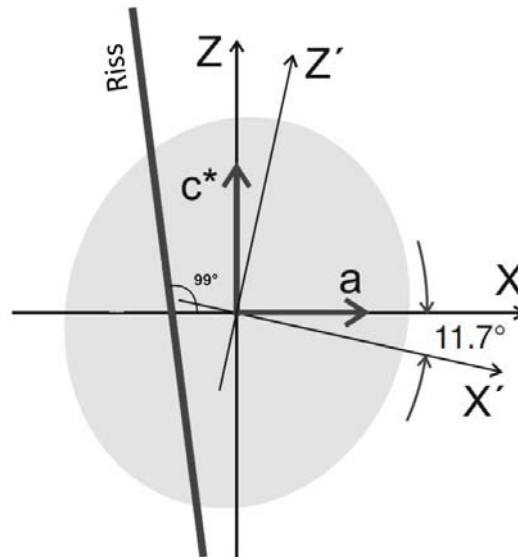


Abbildung 5.6: Richtung der Risse und des Spannungstensors in der X-Z Ebene mit $X \parallel a$ und $Z \parallel c^*$; X' und Z' repräsentieren die Richtungen von σ_1 und σ_3 in der (010)-Ebene; aus Scheidl et al. (2014)

5.4.3 Berechnung der Dehnung und Spannung in einer (001)-Schicht

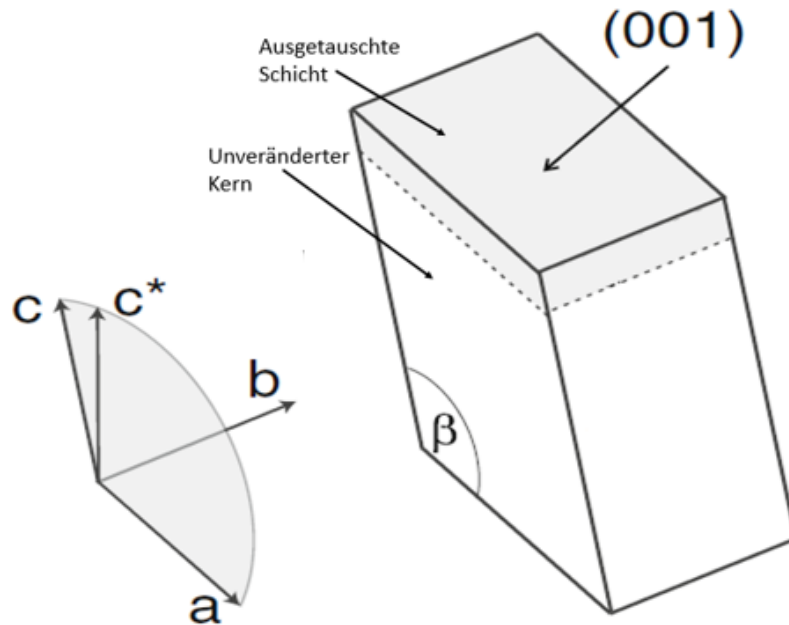


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung einer ausgetauschten (001)-Schicht auf einem unveränderten Kern; Nach Scheidl et al. (2014)

Wieder ist die Schicht an den verhältnismäßig größeren Kern gebunden. So erhalten wir in diesem Fall für die Parameter $\varepsilon_{11}^{tot} = \varepsilon_{22}^{tot} = \varepsilon_{12}^{tot} = 0$. Aufgrund der monoklinen Struktur ergibt sich auch für $\varepsilon_{12}^{tot} = \varepsilon_{23}^{tot} = 0$. Wir erhalten für den Tensor der elastischen Dehnung

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13}^{el} \\ 0 & -\varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13}^{el} & 0 & \varepsilon_{33}^{el} \end{pmatrix}.$$

Zu berechnen sind daher ε_{13}^{el} und ε_{33}^{el} . Wie oben beschrieben gilt bei einem Austausch mit einem flüssigen Medium, dass keine Scherspannungen wirken. Unter Normaldruck gilt daher $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0$.

Die Berechnung erfolgt wie oben mit dem Hookeschen Gesetz in Voigt Notation. Wir erhalten den Spannungstensor

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0,42 & 0 & 0 \\ 0 & 0,38 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

und den Tensor für die elastische Dehnung

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \begin{pmatrix} 7,6 \cdot 10^{-3} & 0 & -2,34 \cdot 10^{-3} \\ 0 & -5,1 \cdot 10^{-4} & 0 \\ -2,34 \cdot 10^{-3} & 0 & -2,31 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix}.$$

In diesem Fall liegen die Richtung für die maximale Spannung σ_1 und die b -Richtung exakt übereinander. Daher öffnen sich die Risse senkrecht zur (010)-Ebene.

6 Schlussfolgerung

Durch den Austausch von Na^+ - und K^+ -Ionen einer NaCl-KCl Salzschnmelze mit einem Alkalifeldspat führt dies zur Veränderung der Gitterparameter des Feldspats. Ist dieser Feldspat von der Salzschnmelze umgeben, so findet der Austausch nur am Rand des Kristalls statt, während der relativ große Kern zunächst unverändert bleibt. Bei einem chemischen Versatz in Richtung zu Orthoklas-ärmeren Bereichen schrumpfen die Gitterparameter. Da der relativ dünne Rand am Kern haftet, kann dieser nicht schrumpfen und es entstehen Zugspannungen in der ausgetauschten Oberflächenlage. Übersteigen diese Spannungen die mechanische Festigkeit des Kristalls, so beginnt dieser zu reißen, um den Kristall zu entlasten. Es entstehen Rissebenen rund um den Kristall, die parallel zur [010]-Richtung verlaufen und in einem Winkel von 99° gemessen von der positiven [100]-Richtung zur positiven [001]-Richtung geneigt sind. Dieses Reißen erfolgt zunächst mit einer sehr hohen Risspropagationsrate. Ab diesem Zeitpunkt tritt Schmelze in den Riss ein und die Diffusion am Rand des Risses beginnt. Erst wenn die durch die Diffusion induzierten Spannungen eine kritische Spannung, die verhindert, dass der Riss sich weiter öffnet, übersteigen, beginnt ein konstantes Risswachstum. Die beobachtete konstante Risspropagationsrate deutet darauf hin, dass sich an der Risspitze ein stationäres Diffusionsprofil aufbaut, das einen konstanten Fluss von Na^+ -Ionen in den Feldspat erzeugt. Die dabei entstehende elastische Verformungsenergie wird durch die konstante Risspropagation abgebaut. Die Proben in dieser Arbeit hatten eine Ausgangszusammensetzung von $X_{\text{Or}}=0,85$. Ausgetauscht mit einer Salzschnmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,3$, $X_{\text{NaCl}}=0,7$ ergibt sich für Risse ausgehend von der (010)-Fläche eine Risspropagationsrate von $4,1007 \mu\text{m/d}$ und für Risse ausgehend von der (001)-Fläche eine Risspropagationsrate von $4,1142 \mu\text{m/d}$. Ausgetauscht mit einer Salzschnmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,25$, $X_{\text{NaCl}}=0,75$ ergibt sich für Risse ausgehend von der (010)-Fläche eine Risspropagationsrate von $5,7935 \mu\text{m/d}$ und für Risse ausgehend von der (001)-Fläche eine Risspropagationsrate von $9,7730 \mu\text{m/d}$. Analog dazu verhalten sich auch die Risslängen. Risse ausgehend von der (010)-Fläche, die durch den Austausch mit einer Salzschnmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,3$, $X_{\text{NaCl}}=0,7$ entstanden sind, sind bei gegebener Versuchsdauer am kürzesten, gefolgt von Rissen ausgehend von der (001)-Fläche, die durch den Austausch mit einer

Salzschmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,3$, $X_{\text{NaCl}}=0,7$ entstanden sind. Noch länger sind Risse ausgehend von der (010)-Fläche, die durch den Austausch mit einer Salzschmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,25$, $X_{\text{NaCl}}=0,75$ entstanden sind, und am längsten sind jene Risse ausgehend von der (001)-Fläche, die durch den Austausch mit einer Salzschmelze mit der Zusammensetzung $X_{\text{KCl}}=0,25$, $X_{\text{NaCl}}=0,75$ entstanden sind.

Die Elementverteilungsbilder zeigen zwei verschiedenen Diffusionsprofile. Allgemein haben Risse in beide Richtungen Na-reiche Höfe rund um den Riss. Bei Rissen ausgehend von der (010)-Fläche sind diese Höfe breiter als bei Rissen, die von der (001) Fläche ausgehen und überlappen sich mit den Höfen der benachbarten Risse. Bei Rissen ausgehend von der (001)-Fläche sind die Höfe enger und überlappen kaum mit benachbarten Risshöfen. Die Enden der Höfe sind bei Letzteren auch etwas spitzer. Dies ist auf die stärker ausgeprägte Diffusion in diese Richtung zurückzuführen.

7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Univ.-Prof. Dr. Rainer Abart bedanken, der mir es ermöglicht hat an diesem äußerst interessanten Thema zu arbeiten. Er hatte stets Zeit für Diskussionen und hat mich im Laufe der Arbeit hervorragend unterstützt.

Besonderer Dank gilt auch Hakan Kuleci und Roman Schuster, die mir beim Arbeiten am REM bzw. bei der Probenpräparation eine große Hilfe waren.

Weiters möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich stets unterstützt und mir das Studieren erst möglich gemacht haben.

8 Literaturverzeichnis

Anderson, T. L. (2005). *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. Taylor & Francis Group: Boca Raton.

Chopin, C. (1984). Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib Mineral Petrol*, 86: 107-118.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (2001). *Framework silicates: Feldspar (Volume 4A Second Edition)*. The Geological Society: London.

Jamtveit, B., Putnis, C. V. (2008). Reaction induced fracturing during replacement processes. *Contrib Mineral Petrol*, 157:127-133.

Kroll, H., Schiemann, I. und von Cölln, G. (1986). Feldspar solid solutions. *American Mineralogist*, 71:1-16.

Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids*. Springer: Heidelberg.

Montel, J.-M., Giot, R. (2013). Fracturing around radioactive minerals: elastic model and applications. *Phys Chem Minerals*, 40:635-645.

Neusser, G. et al. (2012). Experimental Na/K exchange between alkali feldspar and an NaCl-KCl salt melt: chemically induced fracturing and element partitioning. *Contrib Mineral Petrol*.

Petrishcheva, E. et al. (2014). Sodium-potassium interdiffusion in potassium-rich alkali feldspar I: Full diffusivity tensor at 850°C. *American Journal of Science*, Vol. 314, P. 1284-1299.

Royne, A. et al. (2008). Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing. *Earth and Planetary Science Letters* 275 (2008) 364-369.

Schäffer, A.-K. et al. (2014). Sodium-potassium interdiffusion in potassium-rich alkali feldspar II: Composition- and temperature-dependence obtained from cation exchange experiments. *American Journal of Science*, Vol. 314, P.1300-1318.

Scheidl, K. S. (2013). *Masterarbeit: Coherence strain effects in alkali feldspar*. Wien

Scheidl, K. S. et al. (2014). Coherence strain effects in alkali feldspar. *Phys Chem Minerals* (2014) 41:1-16.

Spear, F. S. (1995). *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths (Second Printing)*. Mineralogical Society of America. Washington, D. C.

Tada, H. et al. (2000) *The stress analysis of cracks handbook*, 3rd edn. ASME Press/Professional Engineering Publishing/ASM. New York

Abstract

The lattice parameters of alkali feldspar show considerable composition dependence. As a consequence, any composition heterogeneity within a single crystal of alkali feldspar induces coherency stress, which may lead to fracturing, if the mechanical strength of the crystal is exceeded. We investigated chemically driven crack propagation in partially ion exchanged alkali feldspar. To this end, gem-quality alkali feldspar from Volkesfeld (Eifel) with initial composition $X_{Or}=0.85$ and with either (010) or (001) surfaces polished was exchanged with NaCl-KCl salt melt at 850°C and ambient pressure. Two different salt compositions with $X_{KCl}=0.25$ and $X_{KCl}=0.3$ were used. Salt was applied in excess to ensure equilibrium compositions of $X_{Or}=0.50$ and $X_{Or}=0.65$, respectively, for the exchanged alkali feldspar. Run durations were 2, 4, 6, 8 and 16 days. In all experiments sets of parallel cracks evolved parallel to the [010] direction of alkali feldspar, which are inclined by about 99° measured from the positive [100] direction towards the positive [001] direction. In all experiments crack lengths increased with time with a constant rate of crack propagation. For given run duration and polished surface, cracks were longer for exchange with the more sodium-rich melt ($X_{KCl}=0.25$) than for exchange with the less sodium-rich melt ($X_{KCl}=0.30$). For a given run duration and salt composition cracks emanating from polished (001) surfaces were considerably longer than cracks emanating from polished (010) surfaces. Element distribution maps revealed Na-rich halos accompanying the cracks. These halos are relatively narrow and hardly overlap between neighbouring cracks emanating from (001) surfaces, and they are wider and show substantial overlap between neighbouring cracks emanating from (010) surfaces. Na-K interdiffusion and, hence, the thickness of the exchanged layer, perpendicular to the (010) surface is less pronounced than Na-K interdiffusion perpendicular to the (001) surface. As a consequence, there is overall less composition strain and thus less need for stress relaxation by fracturing for cracks emanating from (010) surfaces than for cracks emanating from (001) surfaces. This is in line with the systematic difference in length between cracks emanating from the (001) and (010) surfaces, respectively.

It is interesting to note that cracks emanating from (010) surfaces propagate in the direction perpendicular to the (010) plane, whereas the propagation direction of cracks emanating from (001) surfaces lies within the (010) plane. Na-K interdiffusion in alkali feldspar is highly anisotropic with diffusion along the [010] direction being relatively slow and diffusion for most of the directions within the (010) plane relatively fast. Thus the rates of crack propagation show similar direction dependence as Na-K interdiffusion in alkali feldspar suggesting that the rate of crack propagation is controlled by Na-K interdiffusion.

Kurzfassung

Die Gitterparameter von Alkalifeldspäten zeigen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Als Folge führt eine Änderung der Zusammensetzung innerhalb eines Kristalls zu Spannungen, welche bei der Überschreitung der mechanischen Festigkeit zum Zerschlagen führen können. Im Zuge dieser Arbeit untersuchten wir chemisch induzierte Risspropagation in partiell ausgetauschten Alkalifeldspäten. Dafür wurden Alkalifeldspäte mit Edelsteinqualität aus Volkesfeld (Eifel) mit einer ursprünglichen Zusammensetzung von $X_{Or}=0,85$ mit polierten (010)- oder (001)-Flächen mit einer NaCl-KCl Salzschnelze bei 850°C und Normaldruck ausgetauscht. Zwei verschiedene Salzzusammensetzungen mit $X_{KCl}=0,25$ und $X_{KCl}=0,3$ wurden verwendet. Salz wurde im Überschuss verwendet um eine Gleichgewichtszusammensetzung des ausgetauschten Feldspatkristalls von $X_{Or}=0,50$ und $X_{Or}=0,65$ zu erhalten. Die Versuchslaufzeiten waren 2, 4, 6, 8 und 16 Tage. In allen Experimenten entstanden Sets von parallelen Rissen die parallel zur [010]-Richtung verliefen und in einem Winkel von ca. 99°, gemessen von der positiven [100]-Richtung zur positiven [001]-Richtung, geneigt sind. In allen Experimenten wurden die Risse mit zunehmender Versuchsdauer mit konstanter Rate länger. Bei gegebener Versuchsdauer und Orientierung waren Risse durch Austausch mit der Natrium-reicheren Salzschnelze ($X_{KCl}=0,25$) länger als Risse durch Austausch mit der weniger Natrium-reichen Salzschnelze ($X_{KCl}=0,3$). Bei gegebener Versuchsdauer und Salzschnelze waren Risse ausgehend von der polierten (001)-Fläche etwas länger als Risse ausgehend von der polierten (010)-Fläche. Elementverteilungsbilder zeigten, dass Na-reiche Höfe die Risse umgeben. Bei Rissen, die von polierten (010)-Flächen ausgehen, sind diese Höfe sehr schmal und überlappen kaum mit benachbarten Risshöfen. Bei Rissen, die von (001)-Flächen ausgehen, sind diese Höfe breiter und überlappen mit benachbarten Risshöfen. Die Na-K Diffusion, und daher auch die Tiefe der ausgetauschten Schicht, senkrecht auf die (010)-Fläche ist geringer, als jene senkrecht auf die (001)-Fläche. Als Folge ergibt sich insgesamt senkrecht auf die (010)-Fläche weniger Spannung und damit auch weniger Notwendigkeit zur Spannungsentlastung durch Rissentstehung, als senkrecht auf die (001)-Fläche. Dies stimmt mit den systematischen Unterschieden in den Längen der Risse ausgehend von den (010)- und (001)-Flächen überein.

Ebenfalls interessant zu beobachten ist, dass Risse ausgehend von der (010)-Fläche im rechten Winkel zu dieser propagieren, während Risse ausgehend von der (001)-Fläche in der (010)-Ebene propagieren, jedoch nicht senkrecht zur (001)-Fläche. Die Na-K Diffusion in Alkalifeldspäten ist stark anisotrop, mit relativ langsamer Diffusion entlang der [010]-Richtung und relativ schneller Diffusion für die meisten Richtungen in der (010)-Ebene. Die Propagationsraten zeigen eine ähnliche Richtungsabhängigkeit wie die Diffusion im Alkalifeldspat, was nahelegt, dass die Risspropagationsrate diffusionsgesteuert ist.