

4. Diskussion

Die Diskussion gliedert sich in drei Abschnitte. Der erste Abschnitt befasst sich mit dem Entmischungsprozess. Zunächst wird diskutiert, ob die morphologischen Merkmale, die während der Entmischung beobachtet wurden, eher für einen Entmischungsmechanismus über Keimbildung und Wachstum oder für einen spinodalen Mechanismus sprechen. Anschließend wird versucht, die Frage zu beantworten, warum es während der Entmischung zunächst zur Bildung von Lamellen nach "100" kommt und warum sich diese später zugunsten von Lamellen nach "001" zurückbilden. Auch die Frage, wann die Entmischung beendet ist und die Vergrößerung einsetzt, wird diskutiert.

Der zweite Abschnitt der Diskussion befasst sich mit der Vergrößerung der Entmischungslamellen. Die Anwendbarkeit von Vergrößerungstheorien, die im Kapitel 2 vorgestellt wurden, wird überprüft. Die Daten werden zunächst mit einem kubischen ($\lambda^3 \propto t$) und einem quadratischen ($\lambda^2 \propto t$) Gesetz beschrieben. Dann wird durch Fitten der experimentellen Daten überprüft, welcher Exponent n ($\lambda^n \propto t$) die Daten am besten beschreibt. Ein Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen der Arbeit von MCCALLISTER (1978) schließt sich an. Die Faktoren, die für die beobachteten Unterschiede verantwortlich sein könnten, werden ausführlich diskutiert.

Der dritte Abschnitt der Diskussion beschäftigt sich mit den Beobachten, die bei der Untersuchung der gekühlten Proben gemacht wurden. Es wird versucht, Gründe für die Bevorzugung der Entmischungsrichtung nach "100" zu finden.

Die Diskussion schließt mit einer Betrachtung über die Auswirkungen der neuen Ergebnisse auf die Bestimmung der Abkühlgeschwindigkeiten von Chondren.

4.1 Entmischung unter isothermen Bedingungen

4.1.1 Einleitung und Zusammenfassung

Zunächst wird überprüft, ob die morphologischen Merkmale, die während des kontinuierlichen Prozesses der Entmischung auftreten, eher für einen spinodalen Entmischungsmechanismus oder für einen Mechanismus über Keimbildung und Wachstum sprechen. Nach LAUGHLIN und CAHN (1975) kann ein spinodaler Mechanismus nur durch die Untersuchung des gesamten Verlaufs der Entmischung erkannt werden (Sequenzmethode). Es ist meist nicht möglich, morphologische Merkmale, deren Entstehung und Entwicklung nicht beobachtet wurde, spezifischen Entstehungsmechanismen zuzuordnen (JANTZEN 1984). Aber auch wenn die Entwicklung der Morphologie von Entmischungen zum Beispiel mit TEM gut dokumentiert werden kann, bleiben immer noch Zweifel über den zugrunde liegenden Mechanismus. In Tabelle 4.1 werden Morphologien vorgestellt und kommentiert, die in der Literatur als typisch für spinodale Mechanismen beschrieben werden. Im Folgenden wird anhand dieser Merkmale diskutiert, ob die Entmischung, die in der vorliegenden Arbeit dokumentiert wurde, tatsächlich über einen spinodalen Mechanismus ablief. Letztendlich darf niemals vergessen werden, dass der eindeutige Nachweis einer spinodalen Entmischung **nur** über eine Analyse der chemischen Zusammensetzung möglich ist (z.B. WAGNER & KAMPMANN, 1991; WENDT & HAASEN, 1983).

Nach der Untersuchung des gesamten Verlaufs der Entmischung des Klinopyroxens, insbesondere der frühesten Stadien, wie es die Sequenzmethode nach LAUGHLIN und CAHN (1975) vorsieht, deuten viele Anzeichen auf eine spinodale Entmischung. Ein sehr starkes Argument pro spinodale Entmischung sind die unscharfen Phasengrenzen der entmischten Partikel, die zu Beginn der Phasentrennung beobachtet werden. Es ist in diesem Stadium nicht möglich, die Grenzen der entmischten Inseln eindeutig zu beschreiben.

Folgende Seite (S.106):

Tab. 4.1: Morphologien, die in der Literatur als typisch für Entmischungen angegeben werden, die über einen spinodalen Mechanismus entmischten. Oft können diese Morphologien auch andere Ursachen haben.

Morphologische Hinweise auf spinodale Entmischung und kritische Kommentare:	
Spinodale Entmischung:	Kommentar und Kritik:
Während der frühesten Stadien der Entmischung ist keine Phasentrennung feststellbar ^{1,2}	
Ausscheidungen mit diffusen Grenzflächen ^{1,5} Grenzflächen werden im Verlauf der Entmischung schärfer ⁵ Kein präzises Stadium ab dem die entmischten Phasen erscheinen ⁶	Bei Keimbildung und Wachstum sind sofort zwei Phasen mit scharfen Grenzflächen erkennbar ⁷
Gleichmäßige Verteilung der kohärenten Ausscheidungen und keine Konzentration an Baufehlern ¹	Dies wird auch bei homogener Keimbildung beobachtet. z.B.: Mischkristalle mit intermediärer Zusammensetzung und hoher Keimbildungsrate ⁸ Bei heterogener Keimbildung entstehen Keime an Kristallbaufehlern. Hier ist die Keimbildungsenergie geringer. ^{1,8}
Isotherme Bedingungen: Periodische lamellare Entmischungen (Sinusförmige Änderung der chemischen Zusammensetzung) ¹ : In Richtungen mit minimalen elastischen Energien (elastisch weiche Richtungen) ¹ In Silikaten mit niedriger Symmetrie: Modulationen in versch. Richtungen („Tweed“-Muster) ⁵ Bevorzugte Wellenlänge mit maximaler Wachstumsrate bei lamellarer Entmischung ¹ Bevorzugte Wellenlänge sinkt u. a. mit der Entmischungstemperatur ³	Lamellare Strukturen treten erst in den späten Phasen der spinodalen Entmischung auf: Problem der Übertragbarkeit auf frühere Stadien ⁸ Eine Untersuchung des gesamten Verlaufs der Entmischung mit TEM könnte dieses Problem umgehen ¹² Lamellare Strukturen können auch andere Entstehungsursachen haben: Koaleszenz von benachbarten Partikeln ^{8,9} Selektives Vergrößern parallel bevorzugter Richtungen ⁸
Kontinuierliche Kühlung: Keine bevorzugte Wellenlänge mit maximaler Wachstumsrate ³ Wellenlänge mit maximaler Wachstumsrate sinkt während der Kühlung ⁴	Bei Keimbildung und Wachstum ist ein dramatischer Anstieg der Keimbildungsrate feststellbar, wenn die Unterkühlung bzw. die Übersättigung größer wird. Außerdem sinkt die kritische Keimgröße. ⁷ (10 % höhere Unterkühlung führt zu 10 ⁵ mal höherer Keimbildungsrate) ¹¹
Im SAED-Bild: Ein einziges reziprokes Gitter mit diffusen Reflexen, Satelliten-Reflexen und streaks ⁵	Bei Keimbildung und Wachstum sind sofort zwei reziproke Gitter mit scharfen Beugungsmaxima unterscheidbar ⁵ Satelliten-Reflexe und streaks werden nicht ausschließlich in Verbindung mit der spinodalen Entmischung beobachtet ¹⁰

CAHN (1961, 1966, 1968)¹

HAASEN (1974)²

BUSECK et al. (1980) & HILLIARD (1970)³

HUSTON (1965)⁴

CHAMPNESS & LORIMER (1976)⁵

MARTIN & DOHERTY (1976)⁶

BUSECK et al. (1980)⁷

WAGNER & KAMPMANN (1991)⁸

BUTLER & THOMAS (1970)⁹

HIRSCH et al. (1965)¹⁰

DOHERTY (1983)¹¹

LAUGHLIN & CAHN (1975)¹²

Auch das Auftreten der konstanten Wellenlängen der Lamellen nach "001" (λ_0), das bei allen Tempertemperaturen beobachtet wurde, und nach "100", das bei 1100 °C beobachtet wurde ist ein weiterer Hinweis auf eine spinodale Entmischung. Diese These wird von der Beobachtung unterstützt, dass λ_0 mit der Tempertemperatur ansteigt. „Tweed“-Texturen, die erst im Verlauf der Entmischung beobachtet werden, sollten nur dann als Argument pro spinodale Entmischung benutzt werden, wenn ihre Entwicklung, wie in der vorliegenden Arbeit, genau dokumentiert wird. Oft werden „Tweed“-Muster aber generell als Zeichen für spinodale Entmischungen gedeutet (z.B. CHAMPNESS & LORIMER, 1971; RIED & FUESS, 1986; FEUER et al., 1989 und 1991; GROVE, 1982; LALLY et al., 1975; NORD et al., 1976; BUSECK et al., 1980).

4.1.2 Diskussion des Entmischungsverlaufs

Helle und dunkle Kontrastinseln

Die unter isothermen Bedingungen von 1100 °C beobachteten Inseln von hellem und dunklem Kontrast (Abb. 3.8 und 3.7 (a)), die homogen über die untersuchten Bereiche verteilt sind, können ein Hinweis auf geringfügige Unterschiede zwischen den Gitterparametern der entstehenden Phasen sein. Die Schwankungen in den Gitterparametern können durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen werden. Die Inseln werden durch eine Phasentrennung hervorgerufen (Abb. 3.8). Nach CAHN (1961, 1966 & 1968) und HAASEN (1974) verursachen die Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung, die während der frühen Stadien der spinodalen Entmischung auftreten, zunächst keine Phasentrennung. In diesem Fall wären die beobachteten Kontrastinseln das Resultat von Gitterspannungen. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass die Entmischung spinodal abläuft.

Inselartige Entmischung von Diopsid und Pigeonit

Im weiteren Verlauf der Entmischung (zu Beginn des zweiten Entmischungsstadiums) kommt es zu einer Phasentrennung. Die entstehenden Diopsid- und Pigeonit-Inseln haben unscharfe Phasengrenzen. Auf dem HRTEM-Bild der Probe, die 4 Stunden bei 1100 °C getempert wurde (Abb. 3.4), ist es unmöglich genau zu definieren, wo ein Bereich in Pigeonit- oder Diopsid-Struktur beginnt und wo er endet.

Es gibt aber auch bei Entmischungen, die auf Keimbildung und Wachstum beruhen, Fälle, dass ein intermediärer Mischkristall über homogene Keimbildung entmischt und bei hoher Keimbildungsrate eine große Anzahl von Keimen entsteht, die sehr stark untereinander verbunden sind (WAGNER & KAMPMANN, 1991). Solche Morphologien könnten den Beobachtungen sehr ähnlich sein, die oben beschrieben wurden. Allerdings sollten Entmischungen, die durch Keimbildung und Wachstum entstehen, schon in den frühesten Stadien scharfe Phasengrenzen aufweisen (z.B. BUSECK et al. 1980).

Bei einer Entmischung über Keimbildung und Wachstum entstehen die Keime der sich entmischenden Phase mit größerer Wahrscheinlichkeit an Baufehlern (z.B. CAHN 1968), da an diesen Stellen die Keimbildungsenergie geringer ist. Bei der Entmischung über einen spinodalen Prozess spielen die Baufehler nur eine untergeordnete Rolle, da ihre Dimensionen im Vergleich zur Ausdehnung der chemischen Fluktuationen zu groß sind (CAHN 1968). Eine Konzentration der inselartig entmischten Phasen an Baufehlern wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet.

„Tweed“-Muster

Im weiteren Verlauf der Entmischung treten zunächst aperiodische und dann periodische Entmischungen nach “100“ auf. Später werden auch Modulationen nach “001“ beobachtet. Bereiche, in denen beide Entmischungsrichtungen ausgeprägt sind, zeigen „Tweed“-Muster (Abb. 3.2 (c)).

Bevorzugte spinodale Entmischungsrichtungen verlaufen nach der Theorie von CAHN (1961, 1966, 1968) parallel elastisch weicher Richtungen. Eine Bevorzugung der Entmischung parallel mehrerer bestimmter Richtungen tritt nach CHAMPNESS und LORIMER (1976) in Silikaten mit niedriger Symmetrie bei spinodaler Entmischung auf.

Nahezu konstante Wellenlängen der entmischten Lamellen nach “001“ und nach “100“

Die nahezu konstante Wellenlänge (λ_0) der Lamellen nach “001“, die während der Entmischung unter isothermen Bedingungen von 1100, 1200 und 1300 °C dokumentiert wurde (z.B. Abb. 3.12), kann mit der Theorie von CAHN (1961) gedeutet werden. Diese Theorie basiert auf der Lösung einer Diffusionsgleichung für den spinodalen Entmischungsprozess. Die Lösung dieser Gleichung ist eine sinusförmige Funktion. Mit einer solchen Funktion kann

die nahezu konstante Wellenlänge der Entmischungslamellen beschrieben werden, die während der Entmischung experimentell beobachtet wurde. Während der Entmischung bei 1100 °C werden auch Lamellen nach "100" beobachtet, die eine nahezu konstante Wellenlänge aufweisen (Abb.3.13). Unter isothermen Bedingungen von 1200 und 1300 °C wurden nur in Proben von wenigen Experimenten Stellen mit entmischten Lamellen nach "100" gefunden (1200 °C: 4h; 1300 °C: 3h). Deshalb kann nicht entschieden werden, ob es auch bei den höheren Temperaturen zur Entwicklung einer nahezu konstante Wellenlänge der Lamellen nach "100" kommt.

Ein weiteres Indiz dafür, dass der Klinopyroxen spinodal entmischt, ist die Zunahme der beobachteten konstanten Wellenlängen nach "001" (λ_0) und nach "100" mit der Temperatur. (Nach "001": Tabelle B2.3 und B2.4; Nach "100": Tabelle B3). Diese Beobachtung ist mit BUSECK et al. (1980) bzw. HILLIARD (1970) vereinbar, die ein solches Verhalten als typisch für spinodale Entmischungen angeben.

Es wird allerdings von WAGNER und KAMPMANN (1991) angezweifelt, ob man anhand des relativ späten Stadiums der Entmischung, in dem die lamellaren Strukturen beobachtet werden, noch auf die frühen Stadien der Entmischung zurückschließen kann. Zudem gibt es auch andere Mechanismen die lamellare Strukturen hervorrufen können. Dazu gehören zum Beispiel das bevorzugte Vergrößern parallel bestimmter Gitterrichtungen (WAGNER & KAMPMANN, 1991) oder die Koaleszenz von Partikeln (BUTLER & THOMAS, 1970). Anzeichen für die Koaleszenz von einzelnen Partikeln (BUTLER & THOMAS (1970), Abb.7, S. 355) wurde in den Proben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, nicht beobachtet.

Die nur geringe Änderung der nahezu konstanten Wellenlänge (λ_0) der Lamellen mit der Tempertemperatur ist ein weiteres Indiz auf eine spinodale Entmischung. Eine Absenkung der Tempertemperatur um 200 °C (von 1300 °C auf 1100 °C; etwa 18 %) hat eine Verringerung der konstanten Wellenlänge der Lamellen nach "001" von 20,7 nm bei 1300 °C auf 11,5 nm bei 1100 °C zu Folge. Es handelt sich also um eine Abnahme um einen Faktor von etwa 2. Auch die Verkleinerung der Wellenlängen der entmischten Lamellen nach "100" geschieht mit einem Faktor von etwa 2 (von 1300 °C (8,3 nm) auf 1200 °C (4,2 nm)). DOHERTY (1983, S. 945) zu Folge kann eine Zunahme der Unterkühlung (Absenken der Temperatur) um 10 % einen Anstieg der Keimbildungsrate um einen Faktor von 10^5 zur Folge haben. Obwohl ein so großer Anstieg der Keimbildungsrate experimentell meist nicht beobachtet wird und die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Bildung der Lamellen erst in einem späten Sta-

dium der Entmischung auftritt, was möglicherweise die Vergleichbarkeit beeinträchtigt, würde man mit einer stärkeren Abhängigkeit der Wellenlängen der Lamellen von der Temperatur rechnen, wenn der Klinopyroxen tatsächlich über Keimbildung und Wachstum entmischte.

Entmischung im SAED-Bild

Ein deutlicher Hinweis dafür, ob eine spinodale Entmischung auftritt oder nicht, findet sich gewöhnlicherweise in den SAED-Bildern. Bei Entmischung aufgrund von Keimbildung und Wachstum sind vom ersten Augenblick an zwei für die entmischten Phasen charakteristische reziproke Gitter im SAED-Bild zu sehen. Die unterschiedlichen Winkel β in der Diopsid und der Pigeonit-Struktur machen sich am deutlichsten in der $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$ -Orientierung bemerkbar. In dieser Orientierung können eigene a-Reflexe der Pigeonit- und der Diopsid-Struktur abgebildet werden. Während der Entmischung wurde auf den Beugungsbildern aber nur ein reziprokes Gitter abgebildet. Erst mit dem Beginn der Vergrößerung wurden separate reziproke Gitter für die Pigeonit- und die Diopsid-Phase beobachtet. Ein Hinweis, dass die Entmischung spinodal ablief, könnte sein, dass die Reflexe im Vergleich zum nicht getemperten Ausgangsmaterial (Abb. 3.1) diffuser werden und die Reflexe nicht eindeutig von den streaks getrennt werden können (Abb. 3.7 (a)).

Die streaks und die Satellitenreflexe können auf die entmischten Strukturen zurückgeführt werden (HIRSCH et al. 1965, S. 98, 129-132 und 321). Nach HIRSCH et al. (1965) können streaks, die von Gitterspannungen hervorgerufen werden, von solchen unterschieden werden, die aus der Form der untersuchten Partikel resultieren. Streaks, die von der Form der untersuchten Partikel hervorgerufen werden, werden an allen Reflexen, einschließlich des einfallenden Strahls, in gleicher Weise beobachtet. Streaks, die von Gitterspannungen erzeugt werden, treten nicht am einfallenden Strahl auf. Die Beugungsbilder der untersuchten entmischten Proben zeigen streaks an allen Reflexen, auch am einfallenden Elektronenstrahl. Das deutet darauf hin, dass die streaks im vorliegenden Fall aus der Form der untersuchten Partikel resultieren (Abb. 3.7 (a) – (d)). Satelliten-Reflexe weisen immer die gleichen Abstände zu den Hauptreflexen auf und sind parallel zu Richtungen orientiert, die senkrecht zu den entmischten Lamellen stehen. Da die Satelliten-Reflexe erst mit dem Auftreten der lamellaren Entmischungen nach “100“ (parallel \mathbf{a}^* ; Abb. 3.7 (b)) oder “001“ (parallel \mathbf{c}^* ; Abb. 3.7 (d)) beobachtet werden, werden sie mit großer Wahrscheinlichkeit von den periodisch angeordneten Entmischungslamellen hervorgerufen.

4.1.3 Richtungen der Entmischung

Während des zweiten Stadiums der Entmischung kommt es zu einer Phasentrennung. Es bilden sich Inseln in Pigeonit- und Diopsid-Struktur, die nach "100" angeordnet sind. Im weiteren Verlauf der Entmischung entstehen zunächst aperiodische und dann periodische Lamellen nach "100". Im Verlauf des dritten Stadiums der Entmischung bilden sich die Lamellen nach "100" allerdings wieder zurück und es entstehen Lamellen nach "001". Schematische Darstellungen dieses Entmischungsverlaufs können Abbildung 3.3 entnommen werden. In Tabelle 4.2 sind die einzelnen Phasen der Entmischung aufgeführt. Im Folgenden wird versucht, diesen Prozess zu erklären.

Inselartige Entmischungen

Schon die ersten Entmischungen sind nach "100" orientiert. Parallel zu den kristallographischen (100)-Ebenen verläuft eine elastisch weiche Richtung. Deshalb müssen die Entmischungen bei ihrer Entstehung nur einen kleinen Anteil an elastischer Energie überwinden. Die Entmischung in elastisch weichen Richtungen ist nach CAHN (1961, 1966, 1968) und CHAMPNESS und LORIMER (1976) ein Merkmal, das typisch für spinodale Entmischungen ist. Die Entstehung der Inseln nach "100" wird auch durch die Diffusion unterstützt, die parallel zu den (100)-Netzebenen in Klinopyroxenen besonders schnell verläuft (z.B. BRADY & MCCALLISTER, 1983). Bei der Entmischung treten zunächst Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung zwischen den (100)-Netzebenen in der $P2_1/c$ -Phase des Ausgangsmaterials auf (Abb. 3.3 (a)). Die Amplitude dieser Fluktuationen der Zusammensetzung werden immer größer und führen schließlich zur Phasentrennung. Dabei entstehen die inselartig verteilten Bereiche in Pigeonit- und Diopsid-Struktur (Abb. 3.3 (b)).

Entmischungslamellen nach "100"

Die Entstehung der Lamellen nach "100" wird vermutlich durch das Wachstum und durch die Bewegung der entmischten Inseln parallel (100) hervorgerufen. Angetrieben wird dieser Prozess durch die schnelle Diffusion parallel (100) in Klinopyroxenen (z.B. BRADY & MCCALLISTER, 1983). Durch diesen Prozess könnte die elastische Energie des Systems weiter abgebaut werden. Die Verzerrungsenergien von (100)- und (001)-Lamellen in Klinopyroxenen

pyroxenen wurden in verschiedenen Arbeiten bestimmt. TULLIS und YUND (1979) untersuchten eisenfreie Klinopyroxene und ermittelten, genau wie MORIMOTO und TOKONAMI (1969), die eisenhaltige Klinopyroxene untersuchten, niedrigere Werte der Verzerrungsenergie für die (001)-Lamellen. Im Widerspruch zu diesen Arbeiten ermittelten FEUER et al. (1991) niedrigere Werte der Verzerrungsflächenenergie für die (100)-Lamellen in eisenhaltigen Klinopyroxenen (Siehe Tabelle 1.3). Wenn die Ergebnisse von TULLIS und YUND (1979) für eisenfreie Klinopyroxene in Betracht gezogen werden, ergibt sich folgendes Modell für die Entstehung der beobachteten Entmischungslamellen nach "100":

Phasen der Entmischung:	
Morphologie:	Erklärungsmodell:
Diffusion parallel (100) verläuft besonders schnell.	
Inselartige Entmischungen (Orientierung parallel (100))	<p>👍 Günstige elastische Energie Die Richtung parallel zu den (100)-Netzebenen ist elastisch weich</p> <p>👎 Große Anteile der Verzerrungsenergie der aus den Grenzflächen der Diopsid (200)- und den Pigeonit (100)-Netzebenen resultiert</p>
Abbau von (200) / (100)-Grenzflächen: Durch die schnelle Diffusion bewegen sich die entmischten Inseln parallel (100). Dadurch wird die Verzerrungsenergie abgebaut.	
Lamellen nahezu parallel (100)	<p>👍 Stabilisierung durch optimale Phasengrenzen: Lamellen nach "100".</p> <p>👍 Anteil der Grenzflächen zwischen den Diopsid (200)- und den Pigeonit (100)-Netzebenen und damit die Verzerrungsenergie wird verringert-</p> <p>👎 -ist aber noch hoch.</p>
Es entstehen Übergänge zwischen Lamellen nahezu parallel (100) und nahezu parallel (001).	
Lamellen nahezu parallel (001)	<p>👍 Geringere Verzerrungsenergie.</p> <p>👍 Stabilisierung durch optimale Phasengrenzen: Lamellen nach "001".</p>

👍: wirkt stabilisierend auf die entmischten Strukturen

👎: wirkt destabilisierend auf die entmischten Strukturen

Tab. 4.2: Einzelne Phasen der Entmischung.

Die Inseln, die aufgrund der günstigen elastischen Energie, wie oben beschrieben, bevorzugt nach "100" entmischen und sich gegenseitig umschließen, beginnen zu wachsen und sich weiter nach "100" anzuordnen. Die Inseln sind nach "100" elongiert und so grenzen häu-

fig (100)-Netzebenen von Pigeonit und (200)-Netzebenen von Diopsid aneinander (Abb. 3.3 (b)). Diese Grenzflächen erzeugen große innere Drücke in den entmischten Phasen. Ab einer gewissen Größe sind die zunächst entmischten Inseln energetisch weniger stabil. Durch die Zusammenlagerung der Inseln zu Lamellen nach "100" wird die elastische Energie und die Verzerrungsenergie in den entmischten Inseln abgebaut. Die schnelle Diffusion parallel (100) unterstützt diesen Prozess. Warum entstehen aber zunächst Lamellen nach "100" obwohl Lamellen nach "001" noch geringere Werte der Verzerrungsenergie aufweisen?

Eine Erklärung für diese Beobachtungen kann das Konzept der optimalen Phasengrenzen nach ROBINSON et al. (1971 und 1977) sowie nach JAFFE et al. (1975) geben. Sie fanden mittels einer graphischen Methode heraus, dass es in Klinopyroxenen nicht-kristallographische Ebenen gibt, die sehr gute Gitterpassungen zwischen lamellar entmischten Phasen ermöglichen. Die gute Gitterpassung wirkt stabilisierend auf die entmischten Lamellen. Zur Bildung der Lamellen nach "100" müssen sich die entmischten Inseln auch nicht über so weite Entfernungen bewegen, wie dies zur Bildung von Lamellen nach "001" nötig wäre. Die geringe aber gleichartige Abweichung der Orientierung der Lamellen von den kristallographischen (100)-Netzebenen deutet darauf hin, dass tatsächlich optimale Phasengrenzen ausgebildet werden (siehe auch SKROTZKI et al. 1991).

Entmischungslamellen nach "001"

Die Umwandlung der Entmischungslamellen nach "100" in Entmischungslamellen nach "001" und deren Stabilisierung wird durch den weiteren Abbau von Verzerrungsenergie angetrieben. Im Verlauf dieser Entwicklung entstehen an einigen Stellen Verbindungen zwischen benachbarten Pigeonit- oder Diopsid-Lamellen nach "100". Auch dieser Prozess wird durch die Diffusion parallel (100) begünstigt. Die entstehenden Verbindungen sind zunächst nur als Bereiche mit schwachem dunklem Kontrast, die nach "001" orientiert sind, erkennbar. Im weiteren Verlauf der Entmischung nehmen diese Brücken die Struktur der Lamellen an, die sie verbinden. Dieser Prozess wird sowohl in Pigeonit- als auch in Diopsid-Lamellen beobachtet. Die Lamellen nach "100" schnüren sich alternierend ein und bekommen eine perlschnurartige Form. Auch die entstehenden Lamellen nach "001" haben eine solche Form (Abb. 3.3 (d)). Während der Bildung der Lamellen nach "001" werden nahezu ovalförmige Bereiche in beiden Strukturtypen beobachtet, die nach "001" angeordnet sind. Die wellenförmigen Phasengrenzen der Lamellen nach "001" werden von diesen ovalen Bereichen

hervorgerufen. Am Ende des Entmischungsprozesses entstehen erste Lamellen nach "001", die glatte Phasengrenzen aufweisen (Abb. 3.3 (f)).

4.1.4 Grenze zwischen Entmischung und Vergrößerung

Der Beginn der Vergrößerung der Entmischungslamellen nach "001" ist durch den Anstieg ihrer Wellenlänge gekennzeichnet, die während der Entmischung nahezu konstant blieb. Der Prozess der Vergrößerung macht sich aber auch in der Form der Phasengrenzen und auf den SAED-Bildern bemerkbar. Die welligen Phasengrenzen zwischen den Diopsid- und Pigeonit-Lamellen, die während der Entmischung auftraten, werden mit Beginn der Vergrößerung deutlich glatter. Von diesem Zeitpunkt an haben die (100) und die (200)-Netzebenen der Pigeonit- und der Diopsid-Lamellen nach "001" einen Winkel von ca. 3° zueinander. Die Ausbildung dieses Winkels ist auch mit einer Aufspaltung der stark elongierten Beugungsintensitäten der a-Reflexe parallel c^* verbunden. Die welligen Phasengrenzen gleichen den unterschiedlichen Winkel β in der Pigeonit- und der Diopsid-Phase während der Entmischung aus, so dass die (100)-Netzebenen von Pigeonit und der (200)-Netzebenen von Diopsid nur einen kleinen Winkel miteinander bilden müssen. Daher kommt es während der Entmischung nicht zu einer Aufspaltung der a-Reflexe parallel c^* .

4.2 Vergrößerung unter isothermen Bedingungen

4.2.1 Einleitung, Definition von t_0 und λ_0

Die Trennung zwischen dem Entmischungsprozess und der Vergrößerung der Lamellen war bei allen Temperaturen eindeutig möglich. Unter isothermen Bedingungen von 1100°C wurden Merkmale, die für Entmischung sprechen (keine Aufspaltung der a-Reflexe und wellige Phasengrenzen), nach einer Temperzeit von 72 Stunden letztmals beobachtet. Nach einer Temperzeit von 96 Stunden wurden erstmals Merkmale beobachtet, die auf eine Vergrößerung der Lamellen deuten (Aufspaltung der a-Reflexe parallel c^* , glatte Phasengrenzen

und ein messbarer Anstieg der Wellenlänge der entmischten Lamellen). Die Entmischung endet also nach einer Temperzeit, die zwischen 72 und 96 Stunden liegt. Der Übergang von der Entmischung zur Vergrößerung ist ein kontinuierlicher Prozess. So werden zum Beispiel schon nach zweiundsiebzigstündigem Tempern wenige Lamellen mit glatten Phasengrenzen beobachtet. Als Temperzeit t_0 , nach der die Vergrößerung einsetzt, wurde die Zeit definiert, die genau zwischen 72 und 96 Stunden liegt. Die Zeit t_0 beträgt somit 84 Stunden. Im Vergleich zu den langen Temperzeiten (bis 4320 Stunden) ist der Fehler vernachlässigbar, der aus dieser Vorgehensweise resultiert. Unter isothermen Bedingungen von 1200 °C wurden letztmals nach 12 Stunden Temperzeit Merkmale für den Entmischungsprozess gefunden (Abb. 3.18 (a)). Nach vierundzwanzigstündigem Tempern wurden erstmals Merkmale für die Vergrößerung der Lamellen beobachtet (Abb. 3.18 (b)). Für t_0 ergab sich eine Zeit von 18 Stunden. Bei 1300 °C wurden letztmals nach vierstündigem Tempern Merkmale gefunden, die nur während der Entmischung beobachtet werden. Nach 12 Stunden Temperzeit wurden nur noch Merkmale beobachtet, die typisch für den Vergrößerungsprozess sind. Die Temperzeit t_0 beträgt bei 1300 °C also 8 Stunden.

Als initiale Wellenlänge der Lamellen für den Vergrößerungsprozess (λ_0) wurde die nahezu konstante Wellenlänge definiert, die während der Entmischung beobachtet wurde. Die initiale Wellenlänge λ_0 hat bei 1100 °C den Wert 11,5 nm, bei 1200 °C den Wert 17,5 nm und bei 1300 °C den Wert 20,7 nm. Die Mediane und Quartile der Verteilungen, aus denen die Werte für λ_0 (Mediane der Verteilungen) ermittelt wurden, sind in den Tabellen B2.3 und B2.4 angegeben.

4.2.2 Mechanismus der Vergrößerung

Die treibende Kraft der Vergrößerung ist eine Verringerung der Grenzflächenenergie und damit der gesamten Energie des Systems. Analog zur OSTWALD-Reifung kommt es zu einem Wachstum von breiten Lamellen auf Kosten von schmalen. Der Mechanismus der untersuchten Vergrößerung ist wahrscheinlich kontinuierlich. Scharfe Grenzen, die Bereiche mit stark vergrößerten Lamellen von Bereichen mit weniger stark vergrößerten Lamellen trennen, wie sie nach LIVINGSTON und CAHN (1974) typisch für einen diskontinuierlichen Vergrößerungsprozess sind (siehe Abb. 1.8 (a)), wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet. Während der TEM-Untersuchungen wurden aber in allen Proben, die lamellare Entmischungen nach "001" aufwiesen, auch Lamellen nach "001" mit keilförmigen

Enden beobachtet und dokumentiert. Das deutet darauf hin, dass der Vergrößerung im vorliegenden Fall tatsächlich ein kontinuierlicher Mechanismus zugrunde liegt. Die Vergrößerung der entmischten Lamellen oder stäbchenförmigen Ausscheidungen (CLINE, 1971) wird bei diesem Mechanismus durch das Zurückziehen von Lamellen oder Stäbchen mit keilförmigen Enden hervorgerufen (siehe Abb. 1.8 (b)). Ein solcher Mechanismus wurde von BRADY (1987) für die Vergrößerung von lamellaren Entmischungen in Klinopyroxenen vorgeschlagen. Ein Zurückziehen von Lamellenenden wurde von LIN und COURTNEY (1974) *in situ* im eutektischen System Palladium-Zinn beobachtet. Die treibende Kraft für diesen Mechanismus ist der Abbau von Gitterspannungen, die an den keilförmigen Enden auftreten und energetisch sehr ungünstig sind. Außerdem wird durch diesen Prozess Grenzflächenenergien abgebaut und die Diffusionswege zu den benachbarten gleichartigen Lamellen sind verhältnismäßig klein.

4.2.3 Vergrößerungstheorien

Zwei Vergrößerungstheorien wurden ausgewählt, um die Vergrößerung der Pigeonit / Diopsid-Lamellen zu beschreiben. Es handelt sich um die LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) – Theorie und die Theorie nach CLINE (1971) und BRADY (1987). Zunächst wird überprüft, ob die Bedingungen, die für die Anwendung der Theorien erfüllt sein müssen, auch wirklich erfüllt sind. Es wird vor allem überprüft, inwiefern sich die Häufigkeitsverteilungen der ausgemessenen Wellenlängen der Lamellen durch die Theorien beschreiben lassen. Anschließend wird untersucht, ob sich die Messwerte besser mit dem kubischen ($r^3 \propto t$) (LSW-Theorie) oder mit dem quadratischen Gesetz ($r^2 \propto t$) (Theorie nach CLINE (1971) und BRADY (1987)) beschreiben lassen. Durch Fitten wird versucht, den optimalen Exponenten zu ermitteln.

Die von ARDELL (1988) vorgestellten neueren Theorien übernahmen das kubische Zeitgesetz und entwickelten Theorien zur Beschreibung der Häufigkeitsverteilungen der Lamellenbreiten. Auch MCCALLISTER (1978) verwendete ein kubisches Zeitgesetz zur Beschreibung seiner Ergebnisse. Bei diesem kubischen Gesetz muss nur λ_0 berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, wird das kubische Gesetz nach CARPENTER (1991) verwendet. Hier muss sowohl λ_0 als auch t_0 berücksichtigt werden.

Voraussetzungen für die Anwendung der LSW-Theorie und der Theorie nach CLINE (1971) und BRADY (1987)

Die Voraussetzungen der LSW-Theorie zur Beschreibung der Vergrößerung der Pigeonit- / Diopsid-Lamellen sind nicht erfüllt.

- (1) Die LSW-Theorie beschreibt die Vergrößerung von kugelförmigen Partikeln in stark verdünnten Systemen. Der Mechanismus, der die Vergrößerung steuert, ist die Volumendiffusion. Ein ausgeschiedenes Partikel liegt praktisch in einer unendlichen Matrix vor („mean-field“ Theorie). In den untersuchten Proben wurde beobachtet, dass Lamellen mit größeren Wellenlängen auf Kosten von Lamellen mit kleineren Wellenlängen wachsen. Die Breite der einzelnen Diopsid- und Pigeonit-Lamellen liegt in der gleichen Größenordnung. Der Materialtransport, der für den Vergrößerungsprozess nötig ist, ist sicherlich mit dem Auftreten von deutlichen Diffusionsgradienten verbunden. Ein Überlappen der Diffusionsgradienten benachbarter gleichartiger Lamellen ist sehr wahrscheinlich. Die Bedingung eines „mean-fields“ ist nicht erfüllt.
- (2) Eine weitere Bedingung für die Anwendbarkeit der LSW-Theorie ist, dass die Übersättigung der Elemente, aus denen sich die vergrößernde Phase aufbaut, in der Matrix gegen Null geht. Nach WAGNER (1961) muss sie sogar konstant bleiben. Die Vergrößerung der Lamellen ist mit einem deutlichen Materialtransport und, wie oben schon erwähnt, mit dem Auftreten von Diffusionsgradienten verbunden. So muss es zum Beispiel zu einer Übersättigung von Ca in Pigeonit kommen, wenn sich die Enden einer Diopsid-Lamelle zurückziehen und diese Lamelle dadurch aufgelöst wird.
- (3) Die letzte Bedingung ist, dass das Volumen an ausgeschiedener Phase während der Vergrößerung konstant bleibt. Zur Überprüfung dieser Bedingung wurden die gemessenen Breiten der einzelnen Diopsid- und Pigeonit-Lamellen eines Temperexperiments addiert und auf 100 Lamellen normiert. Dann wurden bei allen Temperexperiments die Verhältnisse der Diopsid- zu Pigeonit-Lamellenbreiten gebildet. Anschließend wurde überprüft, ob sich dieses Verhältnis während der Vergrößerung unter isothermen Bedingungen ändert. Dazu wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Verhältnisse bei jeder Temperatur berechnet. Die Bestimmung ergab, dass sich das Verhältnis nicht mit der Temperzeitzeit änderte. Unter isothermen Bedingungen von 1100 °C ergab sich ein mittlerer Wert von $0,62 \pm 0,08$ für das Verhältnis von Diopsid- zu Pigeonit-Lamellenbreiten. Für die Temperexperimente bei 1200 °C ergab sich ein Wert von $0,52 \pm 0,06$ und bei 1300 °C ergab sich ein Wert von $0,47 \pm 0,14$.

Die Verhältnisse, die bei den einzelnen Temperexperimenten ermittelt wurden, können der Tabelle B2.7 entnommen werden.

Die Theorie nach CLINE (1971) und BRADY (1987), nach der die Vergrößerung einem quadratischen Gesetz gehorcht, scheint die Vergrößerung der Lamellen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, theoretisch gut zu beschreiben. Die Daten von MCCALLISTER (1978) werden auch von dem quadratischen Gesetz gut beschrieben. Eine Bedingung der Theorie nach CLINE (1971) und BRADY (1987) ist, dass das Verhältnis der Anzahl der keilförmigen Enden zur Anzahl aller gemessenen Lamellen konstant sein muss. Um diese Bedingung zu überprüfen, wurde die Anzahl der keilförmigen Lamellenenden der Pigeonit- und der Diopsid-Lamellen mit der Anzahl aller gemessenen Lamellen der einzelnen Temperexperimente verglichen. Der Anteil der Lamellenenden beträgt bei 1100 °C $8\% \pm 3\%$. Bei 1200 °C ergibt sich ein Anteil von $4\% \pm 2\%$ und bei 1300 °C beträgt der Anteil $5\% \pm 2\%$. Im Anhang B6.1 bis B6.3 sind die Anteile bei den einzelnen Temperzeiten angegeben. Es wird keine Abhängigkeit des Anteils der Lamellenenden an allen Lamellen von der Temperzeit festgestellt. Es werden zwar größere Schwankungen beobachtet, diese können aber mit großer Sicherheit auf die relativ kleine statistische Datengrundlage für diese Bestimmung zurück-geführt werden. Gerade die Daten, die von Experimenten mit langen Temperzeiten (geringere Zahl von ausgemessenen Lamellen) gewonnen wurden, weisen Unsicherheiten auf. Es scheint vertretbar, die Bedingung, dass das Verhältnis der Anzahl der keilförmigen Enden zur Anzahl aller gemessenen Lamellen konstant sein muss, im vorliegenden Fall als erfüllt zu betrachten.

Häufigkeitsverteilungen nach der LSW-Theorie und nach der Theorie von CLINE (1971) und BRADY (1987)

Die Häufigkeitsverteilung $H(\rho)$, die in der LSW-Theorie abgeleitet wird, lässt sich mit der folgenden Beziehung beschreiben. Das Symbol ρ steht für die obere Grenze einer Größenklasse, in die verschiedene Lamellenbreiten eingeordnet werden:

Glg 4.1:
$$H(\rho) = \begin{cases} \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho}\right)^{11/3} \cdot \exp\left(\frac{-\rho}{3/2-\rho}\right) \cdot \rho^2 ; & \rho < 3/2 \\ 0; & \rho > 3/2 \end{cases}$$

Ein Vergleich mit experimentell bestimmten Verteilungen zeigt, dass diese meist breiter sind als von der LSW-Theorie vorhergesagt. Viele dieser Vergrößerungsprozesse lassen sich, auch wenn die Bedingungen der LSW-Theorie nicht erfüllt sind, mit einem kubischen Wachstumsgesetz ($r^3 \propto t$) beschreiben. Neuere Arbeiten versuchen die LSW-Theorie auf Diffusionsfelder auszudehnen, die sich überlappen. Das kubische Wachstumsgesetz wird von den meisten Theorien übernommen (ARDELL, 1988). Diese Theorien leiten breitere Häufigkeitsverteilungen als nach der LSW-Theorie ab. Die im Rahmen dieser Arbeiten ermittelten Häufigkeitsverteilung sind ebenfalls meist breiter als nach der LSW-Theorie.

Die Beziehung, die CLINE (1971) zur Beschreibung der Häufigkeitsverteilung angibt, und die Beziehung aus der LSW-Theorie haben einen identischen Verlauf. Nach CLINE (1971) sind die Breiten der von ihm untersuchten stäbchenförmigen Entmischungen zunächst normalverteilt. Erst im Laufe der Vergrößerung kann die experimentelle Häufigkeitsverteilung mit folgender Beziehung beschrieben werden:

$$\text{Glg 4.2:} \quad H(\rho) = \begin{cases} \frac{\exp\left(\frac{-1}{1-2/3 \cdot \rho}\right)}{2^{5/3}(\rho+3)^{7/3}(3/2-\rho)^{11/3}} \cdot \rho^2; & \rho < 3/2 \\ 0; & \rho > 3/2 \end{cases}$$

Die experimentellen Häufigkeitsverteilungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden, lassen sich nicht gut mit Hilfe dieser theoretisch abgeleiteten Beziehung beschreiben. Besonders problematisch ist, dass die experimentellen Häufigkeitsverteilungen von Pigeonit und Diopsid nicht selbstähnlich sind. Die Häufigkeitsverteilungen von Diopsid haben eher die Form einer Normalverteilung und die Häufigkeitsverteilungen von Pigeonit sind sehr breit und linkssteil. Die Häufigkeitsverteilungen von Diopsid und Pigeonit ließen sich somit nur mittels unterschiedlicher Beziehungen beschreiben. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte unter Umständen in der schlechten Statistik der Messungen zu finden sein. Es gibt Veröffentlichungen, die viel mehr als 500 bis 800 (bis einige tausend) Messwerte als Grundlage für eine Häufigkeitsverteilung fordern, um statistisch zuverlässig zu sein (CALDERON et al., 1988). Möglicherweise werden sich im Laufe der weiteren Vergrößerung die experimentellen Häufigkeitsverteilungen der theoretischen Verteilung aus der LSW-Theorie und nach CLINE (1971) noch angleichen. Abbildung 4.1 zeigt typische experimentelle Häufigkeitsverteilungen der Pigeonit- und der Diopsid-Lamellenbreiten. Die Werte sind im Anhang

B4 angegeben. In die Auftragungen wurde die Beschreibung der Häufigkeitsverteilungen mittels der LSW-Theorie und der Theorie nach CLINE (1971) übernommen.

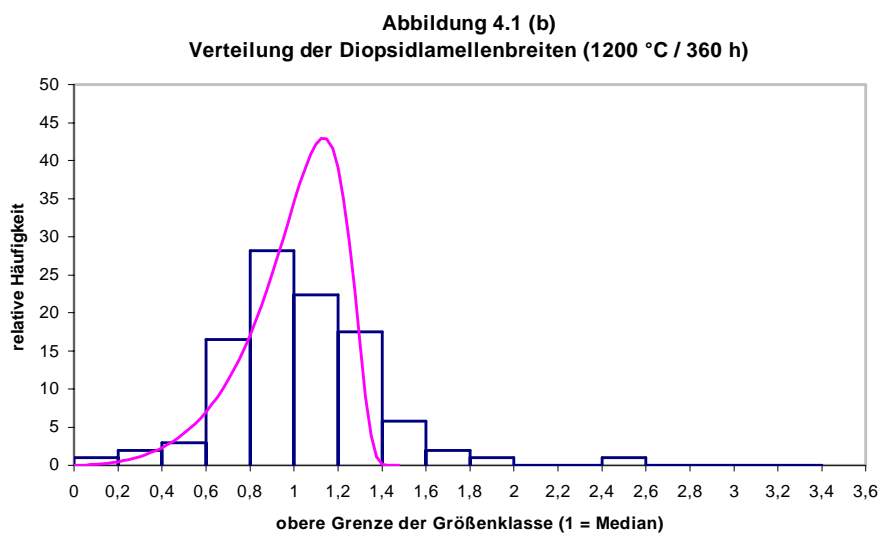
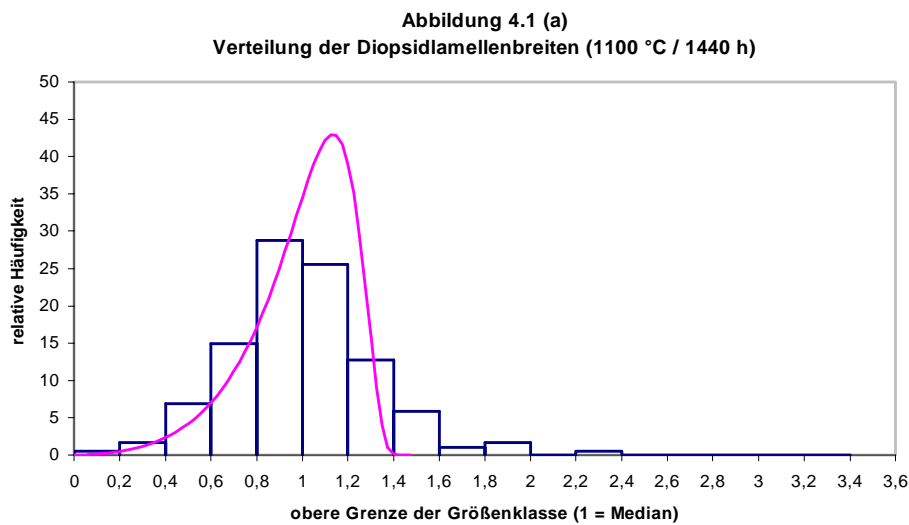


Abb. 4.1: Beschreibung der ermittelten Häufigkeitsverteilungen (Balkendiagramme) mit theoretischen Beziehung aus der LSW-Theorie bzw. der Theorie nach CLINE (1971) (rot). Eine einheitliche Beschreibung ist nicht möglich, da die Häufigkeitsverteilungen der Pigeonit- ((a) bis (d)) und der Diopsid-Lamellenbreiten ((e) bis (h)) nicht selbstähnlich sind. (Seiten 120 bis 122)

Abbildung 4.1 (c)
Verteilung der Diopsidlamellenbreiten (1200 °C / 24 h)

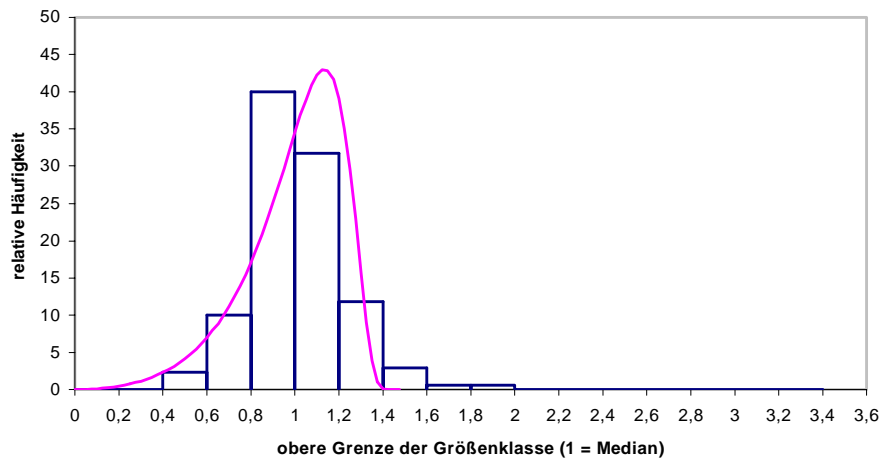


Abbildung 4.1 (d)
Verteilung der Diopsidlamellenbreiten (1300 °C / 120 h)

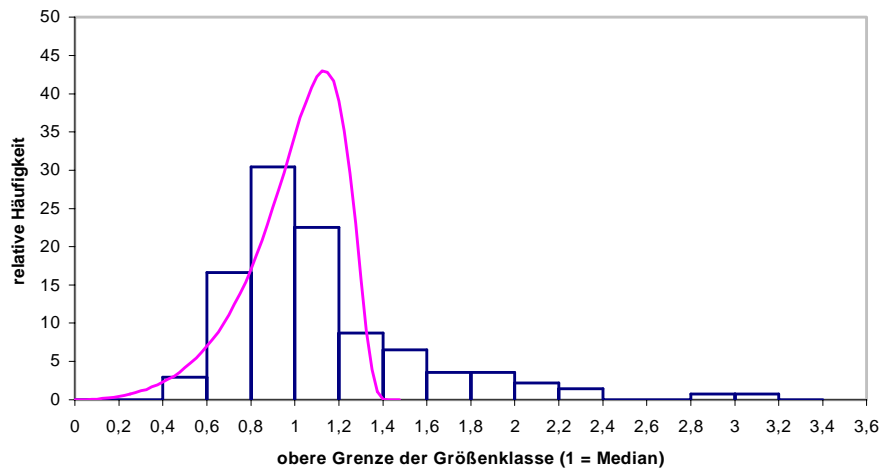


Abbildung 4.1 (e)
Verteilung der Pigeonitlamellenbreiten (1100 °C / 96 h)

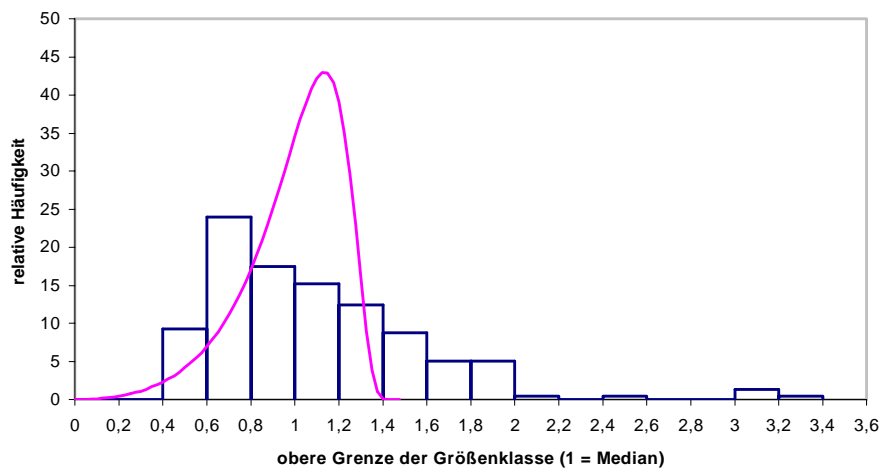


Abbildung 4.1 (f)
Verteilung der Pigeonitlamellenbreiten (1200 °C / 24 h)

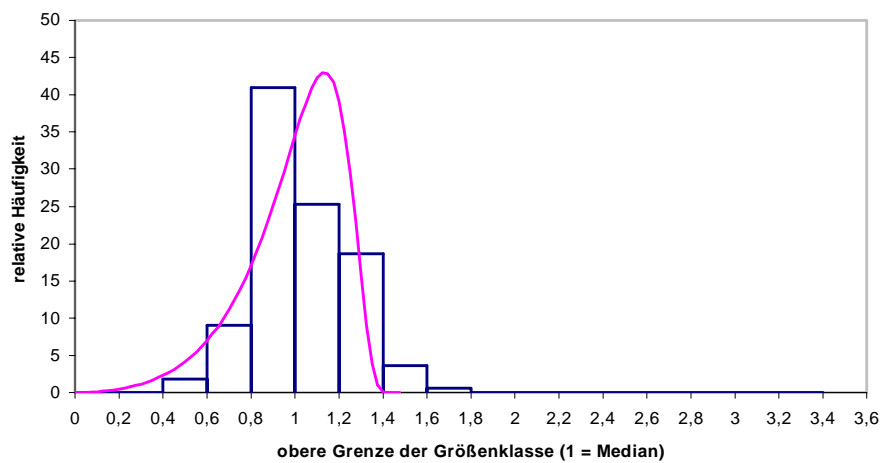


Abbildung 4.1 (g)
Verteilung der Pigeonitlamellenbreiten (1200 °C / 120 h)

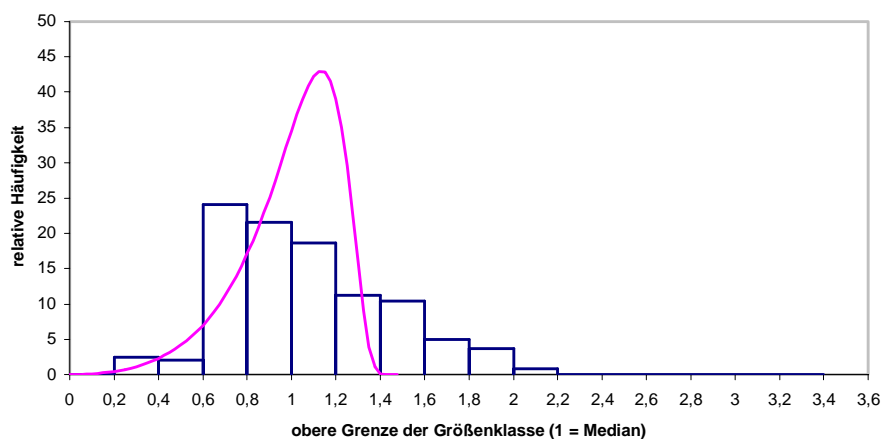
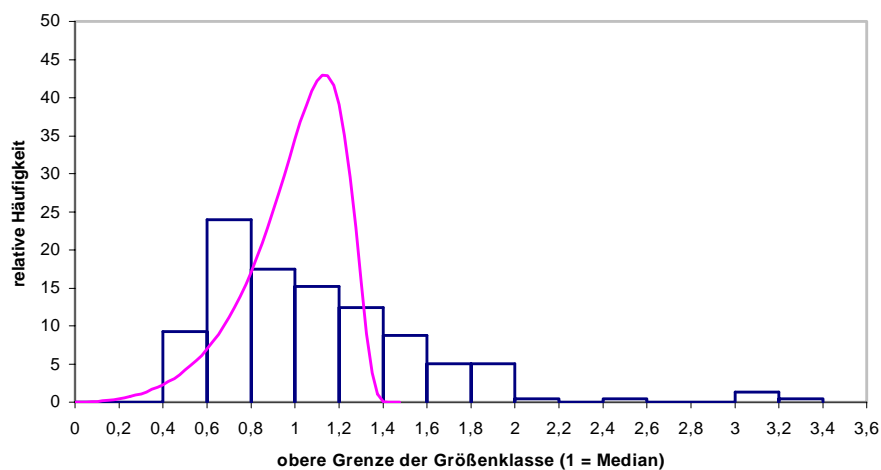


Abbildung 4.1 (h)
Verteilung der Pigeonitlamellenbreiten (1100 °C / 96 h)



Beschreibung der Vergrößerung mit Potenzgesetzen

Zunächst werden die ermittelten Mediane der experimentellen Verteilungen mit einem kubischen Gesetz beschrieben. Im Gegensatz zu MCCALLISTER (1978), der das Gesetz verwendete, dass in Gleichung 4.3 dargestellt ist, werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten mit dem kubischen Gesetz nach CARPENTER (1991) beschrieben (Glg. 4.4 und 4.5). Beim kubischen Gesetz nach CARPENTER (1991) muss neben der initialen Wellenlänge λ_0 auch die Zeit t_0 berücksichtigt werden, die nötig ist um den Entmischungsprozess abzuschließen.

Glg. 4.3: $\lambda^3 = \lambda_0^3 + k \cdot t$

Glg. 4.4: $\lambda^n - \lambda_0^n = n \cdot k \cdot e^{(-\Delta H^*/RT)}(t - t_0)$

Zur Beschreibung der experimentellen Daten wurde die Beziehung in Gleichung 4.4 vereinfacht. Der Faktor n auf der rechten Seite der Gleichung, die Konstante k , die Entmischungsenthalpie ΔH^* sowie die Gaskonstante R und die Temperatur T werden in der Konstante K zusammengefasst. Der Exponent n auf der linken Seite der Gleichung wurde gleich 3 gesetzt:

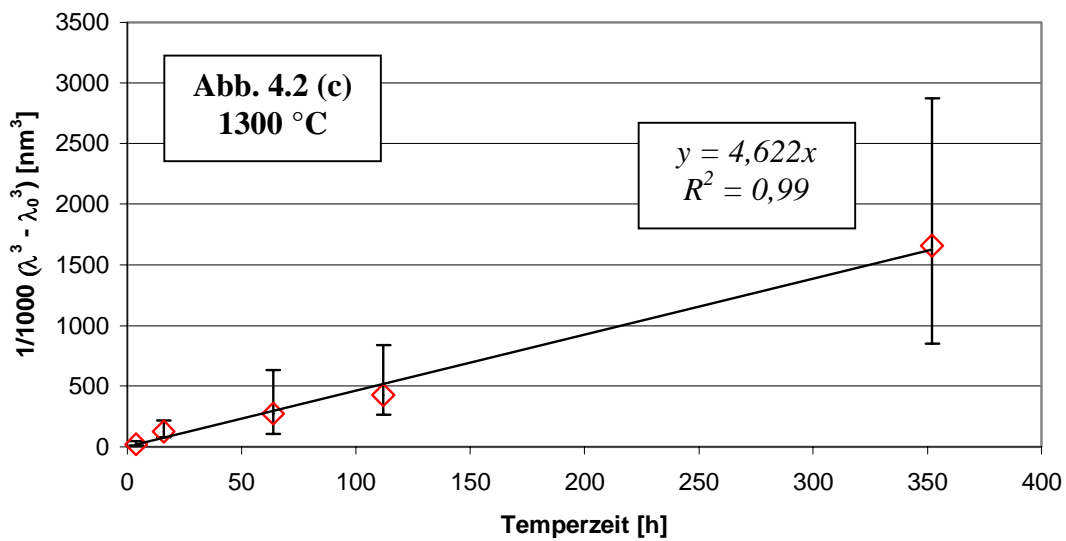
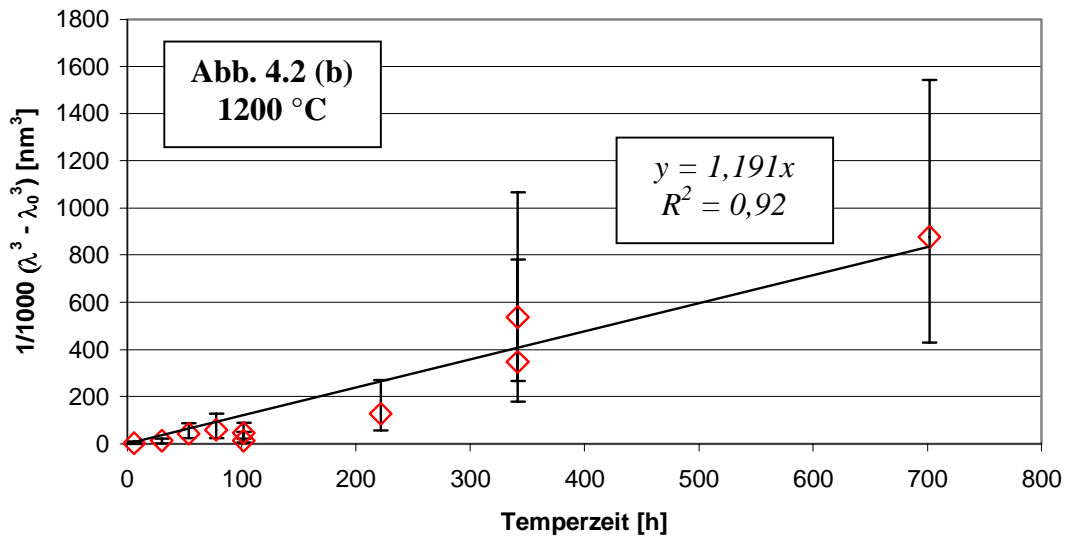
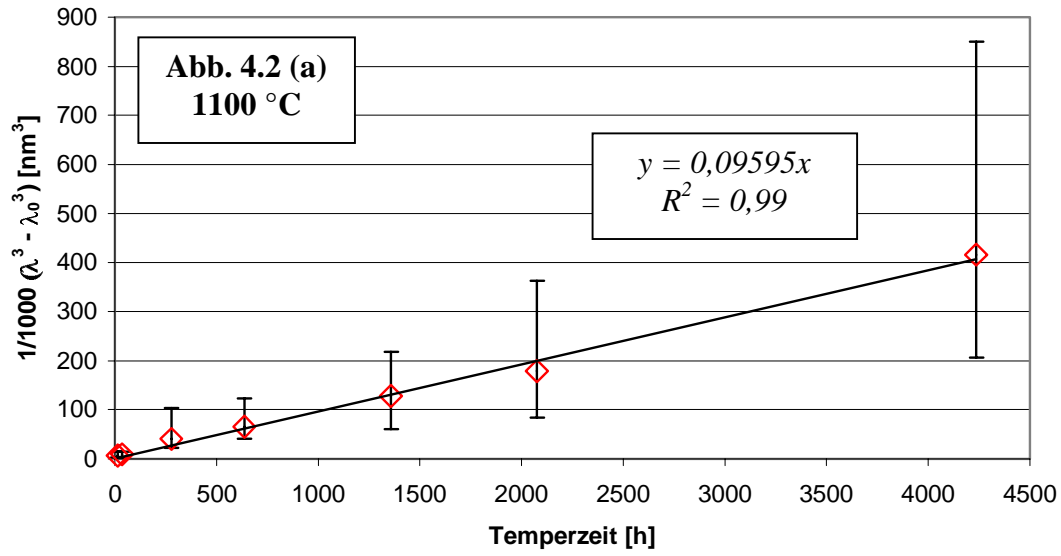
Glg. 4.5: $\lambda^3 - \lambda_0^3 = K(t - t_0)$

Um ausschließlich die Vergrößerung zu beschreiben, muss die initiale Wellenlänge der Vergrößerung λ_0 und der Zeitraum t_0 , nach dem die Entmischung abgeschlossen ist, von den Wellenlängen bzw. Temperzeiten der folgenden Experimente subtrahiert werden.

Die Beschreibung der Daten, die in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden, mit dem kubischen Gesetz nach CARPENTER (1991) ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Werte von $\lambda^3 - \lambda_0^3$ sind gegen $t - t_0$ aufgetragen.

Folgende Seite (S.124):

Abb. 4.2: Auftragung von $\lambda^3 - \lambda_0^3$ der Lamellen nach "001" gegen $t - t_0$ bei 1100 (a), 1200 (b) und 1300 °C (c) (S. 126) nach der Formel von CARPENTER (1991) (Glg. 4.5). Die Werte für λ sind die Mediane der Häufigkeitsverteilungen der Wellenlängen der Lamellen nach "001" der einzelnen isothermen Temperexperimente. Der Wert für λ_0 entspricht der nahezu konstanten Wellenlänge der Lamellen nach "001", die während der Entmischung beobachtet wurde.



Auch nach dem quadratischen Gesetz nach CLINE (1971) und BRADY (1987) wurden die gemessenen Wellenlängen aufgetragen. Allerdings wurden im Unterschied zu BRADY (1987) sowohl t_0 als auch λ_0 berücksichtigt. Analog zu CARPENTER (1991) ergab sich dabei folgende Beziehung:

Glg. 4.6: $\lambda^2 - \lambda_0^2 = K \cdot (t - t_0)$

Abbildung 4.3 zeigt die Auftragung von $\lambda^2 - \lambda_0^2$ gegen $t - t_0$.

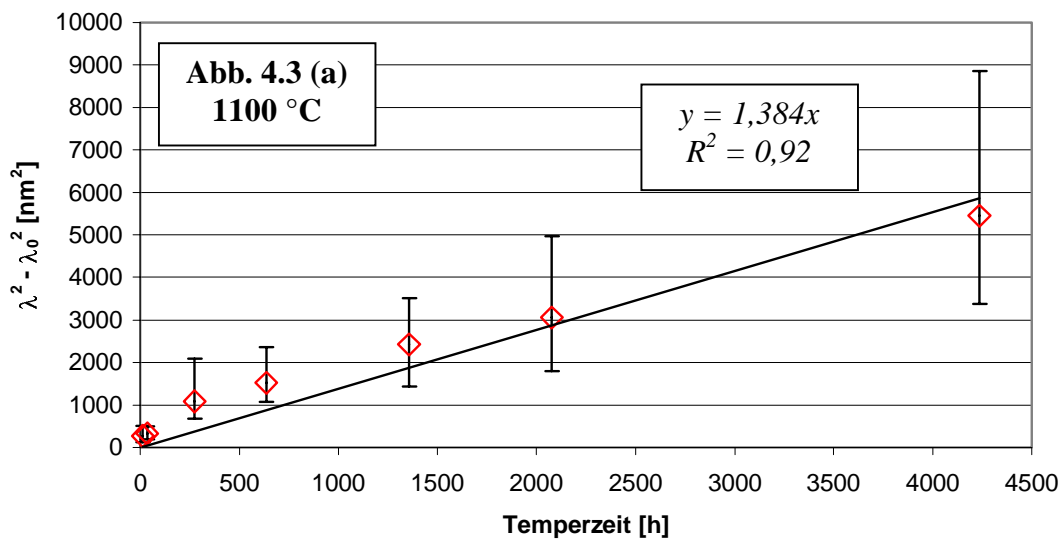
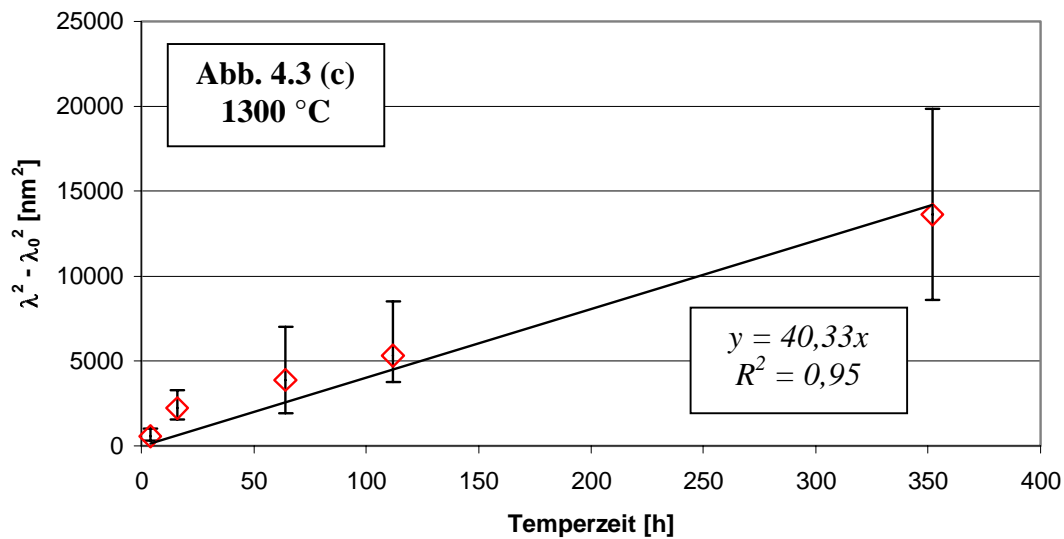
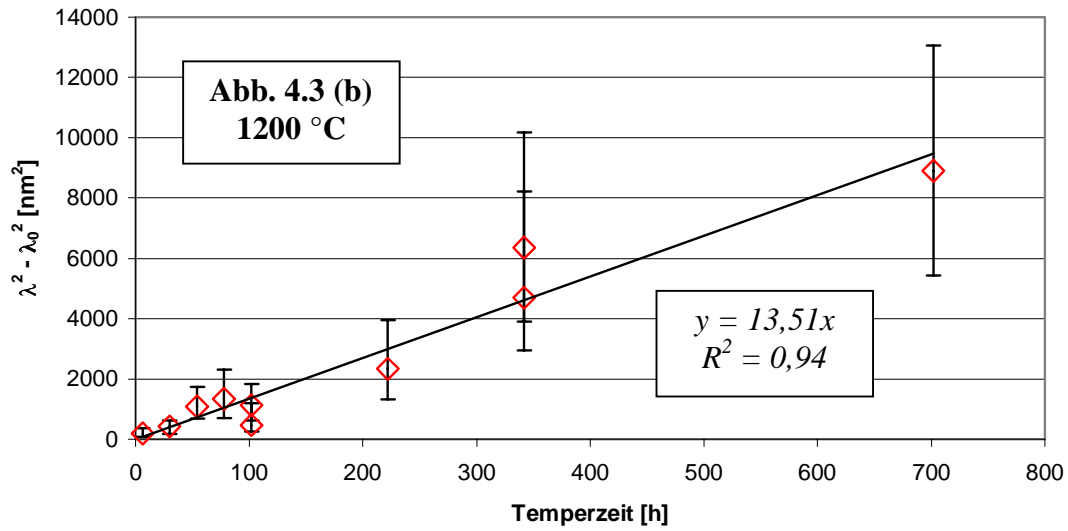


Abb. 4.3: Auftragung der Werte von $\lambda^2 - \lambda_0^2$ der Lamellen nach “001“ gegen $t - t_0$ bei 1100 (a), 1200 (b) und 1300 °C (c) nach der Theorie von CLINE (1971) und BRADY (1987). Die Gleichung (Glg. 4.6) wurde analog zu CARPENTER (1991) modifiziert. Die Werte für λ sind die Mediane der Häufigkeitsverteilungen der Wellenlängen der Lamellen nach “001“ der einzelnen isothermen Temperexperimente. Der Wert für λ_0 entspricht der nahezu konstanten Wellenlänge der Lamellen nach “001“, die während der Entmischung beobachtet wurde.



Temperatur [°C]	Funktion der angepassten Geraden (kub. Gesetz)	R ²	Funktion der angepassten Geraden (quadr. Gesetz)	R ²
1100	$\lambda^3 - \lambda_0^3 = 95,95 \cdot (t-t_0)$	0,99	$\lambda^2 - \lambda_0^2 = 1,384 \cdot (t-t_0)$	0,92
1200	$\lambda^3 - \lambda_0^3 = 1190,7 \cdot (t-t_0)$	0,92	$\lambda^2 - \lambda_0^2 = 13,51 \cdot (t-t_0)$	0,94
1300	$\lambda^3 - \lambda_0^3 = 4621,6 \cdot (t-t_0)$	0,99	$\lambda^2 - \lambda_0^2 = 40,33 \cdot (t-t_0)$	0,95

Tab. 4.3: Ergebnisse der linearen Regressionen an die aufgetragenen Daten in den Abbildungen 4.2 und 4.3.

Beschreibung der Daten mit dem kubischen und dem quadratischen Gesetz

Das kubische Gesetz beschreibt die ermittelten Daten besser als das quadratische Gesetz. Eine lineare Regression der Daten ergab die Gleichungen, die in der Tabelle 4.3 angegeben werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 zeigt, dass die linearen Regressionen an die Daten, die nach dem kubischen Gesetz aufgetragen wurden (Abb. 4.2), einen kleineren Fehler aufweisen als die linearen Regressionen an die Daten, die nach dem quadratischen Gesetz aufgetragen wurden (Abb. 4.3).

Fitten des Exponenten

Aus einer linearen Regression der ermittelten Mediane der Wellenlängen der vergrößerten Lamellen λ unter Freigabe des Exponenten n und der Konstante k nach Gleichung 4.7 wird der Exponent abgeschätzt.

Glg. 4.7:
$$\lambda = (n \cdot k \cdot (t - t_0) + \lambda_0^n)^{1/n}$$

Die Exponenten n und Konstanten k , die in der Tabelle 4.4 aufgeführt sind, erwiesen sich bei den verschiedenen Temperaturen als am besten geeignet die Vergrößerung zu beschreiben. Die ermittelten Exponenten für die Temperversuche bei 1100 und 1300 °C sind größer als 3. Bei 1200 °C ergibt sich ein Exponent von etwa 2. GROHE (1996) ermittelte aus einer ähnlichen Regression seiner Daten (1100 °C) einen Exponenten von >3 ($\sim 3,95$). GROHE (1996) gab allerdings auch die initiale Wellenlänge frei und unterschied nicht zwischen dem Entmischungs- und dem Vergrößerungsprozess.

Die ermittelten Exponenten schwanken sehr stark. Besonders der sehr kleine Wert von n unter isothermen Bedingungen von 1200 °C ist auffällig. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Unterschied zu 1100 und 1300 °C auf die große Streuung der Daten zurückzuführen ist, die bei 1200 °C beobachtet wird. Das Ergebnis der Regression bei 1100 und 1300 °C deutet darauf hin, dass der Exponent tatsächlich größer als 3 ist. Die Deutung dieses Ergebnisses ist schwierig, da nur die Arbeit von MCCALLISTER (1978) als Vergleich herangezogen werden kann. Er schreibt, dass sich seine Daten gleich gut mit Potenzgesetzen beschreiben lassen, die Exponenten von 2, 3 oder 4 haben. Die weitere Untersuchung von Systemen, die eine Vergrößerung von Entmischungslamellen zeigen, ist zur Deutung der gewonnenen Ergebnisse unerlässlich.

Temperatur [°C]	n _{fit}	k _{fit}	Summe der Abweichungsquadrate für n _{fit}	Summe der Abweichungsquadrate für n = 3	k _{fit} für n = 3
1100	3,68	434	44	84	33
1200	2,05	7,7	73	267	299
1300	3,19	3500	85	150	1757

Tab. 4.4: Ergebnisse der Regressionen an die aufgetragenen Daten unter Freigabe des Exponenten n und der Konstante k.

Bei einer weiteren linearen Regression der ermittelten Mediane der Wellenlängen der vergrößerten Lamellen λ nach der Gleichung 4.8 wurde neben dem Exponenten n auch die Reaktionsenthalpie ΔH^* und die Konstante für den Vergrößerungsprozess freigegeben. Bei diesem Fit wurden die Daten, die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden, auf einmal verwendet. Gleichung 4.8 ergibt sich aus Gleichung 4.4:

Glg. 4.8:
$$\lambda = (n \cdot k \cdot e^{(-\Delta H^*/RT)}(t - t_0) + \lambda_0^n)^{1/n}$$

Bei diesem Fit ergab sich ein Wert von ca. 2,98 für n. Für k ergab sich ein Wert von etwa $3,1 \cdot 10^{14}$ und für ΔH^* ergab sich ein Wert von ca. 82 kcal/mol. Die Summe der Abweichungsquadrate beträgt etwa 475. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Vergrößerung am besten mit Hilfe eines kubischen Gesetzes beschrieben werden kann. Daraus folgt, dass der Mechanismus, der der Vergrößerung zugrunde liegt, sehr wahrscheinlich die Volumendiffusion ist.

Ermittlung der Reaktionsenthalpie – Arrhenius-Auftragung

Zur Ermittlung der Reaktionsenthalpie ΔH^* des Vergrößerungsprozesses wurden die Konstanten K aus der Auftragung von $\lambda^3 - \lambda_0^3$ gegen t-t₀ nach ARRHENIUS aufgetragen. Diese Auftragung wird in Abb. 4.4 gezeigt. Aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung ergibt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^* . Aus der Auftragung ergibt sich für ΔH^* ein Wert von ca. 84 kcal/mol. MCCALLISTER (1978) gibt für ΔH^* einen Wert von ca. 99 kcal/mol an. Die Arrhenius-Auftragung bestätigt also den Fit von ΔH^* aus dem sich ein Wert von ca. 82 kcal/mol ergab.

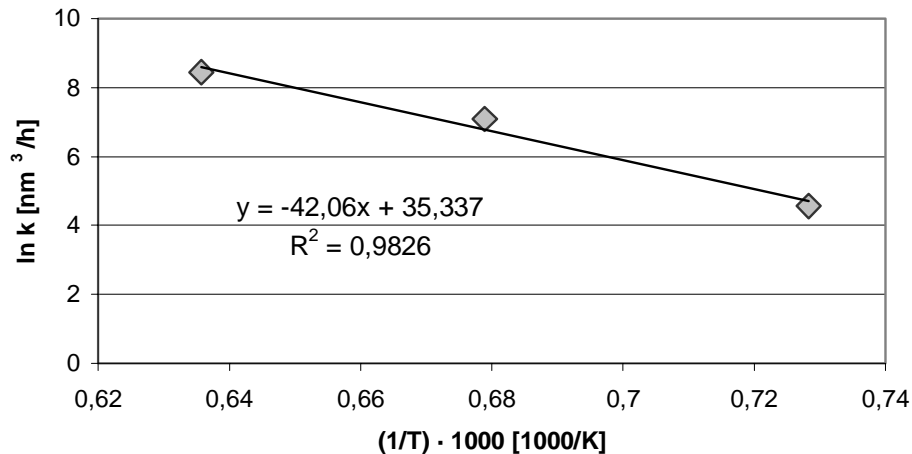


Abb. 4.4: Arrhenius-Auftragung der Konstanten K , die aus der Auftragung von $\lambda^3 - \lambda_0^3$ gegen $t - t_0$ erhalten wurden.

4.2.4 Vergleich mit den Daten von MCCALLISTER (1978)

In Abbildung 4.5 sind die Rohdaten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden, zusammen mit den Daten von MCCALLISTER (1978) und Daten, die aus der Diplomarbeit von GROHE (1996) stammen, aufgetragen. Die Daten von MCCALLISTER (1978) wurden indirekt aus der Originalveröffentlichung entnommen. WEINBRUCH und MÜLLER (1995) scannten die Auftragung seiner Daten in Abbildung 2 (S. 329) in einen Computer ein. Die Lage der Messpunkte konnte mit Hilfe der Achsen der Auftragung relativ genau ermittelt werden. Die Daten von MCCALLISTER (1978) und von GROHE (1996) können den Tabellen B2.1 und B2.2 im Anhang entnommen werden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Vergrößerung der Lamellen nach “001“ bei MCCALLISTER (1978) langsamer abläuft. Diese langsamere Vergrößerung wird bei allen Temperaturen beobachtet. Die Messungen, die GROHE (1996) bei 1100 °C durchführte, bestätigen das Ergebnis der vorliegenden Arbeit. Im Folgenden werden mögliche Gründe für die beobachteten Unterschiede diskutiert:

- (1) Die Klinopyroxenphase, die MCCALLISTER (1978) für seine isothermen Temperexperimente synthetisierte, lag in Diopsid-Struktur (C2/c) vor. MCCALLISTER (1978) schreibt, dass sich daraus eine Phase in Pigeonit-Struktur entmischte. Im Gegensatz zu MCCALLISTER (1978) wurde in der vorliegenden Arbeit ein Klinopyroxen in Pigeonit-Struktur (P2₁/c) synthetisiert und für die isothermen Temperexperimente

mente verwendet. Auch GROHE (1996) verwendete einen Klinopyroxen in Pigeonit-Struktur für seine isothermen Temperexperimente bei 1100 °C. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer displaziven Umwandlung der Pigeonit-Struktur in die Diopsid-Struktur (Hochtemperatur-Form). Das heißt, dass die untersuchten Phasen während des isothermen Tempers in Diopsid-Struktur vorlagen. Die Verwendung von Klinopyroxen in unterschiedlichen Raumgruppen könnte für die beobachteten Abweichungen verantwortlich sein.

- (2) Die geringe Abweichung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Klinopyroxenphase von der Zusammensetzung, die von MCCALLISTER (1978) untersucht wurde, könnte für die Unterschiede verantwortlich sein:

Die Zusammensetzung der Klinopyroxenphase, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist vor den Temperexperimenten mittels ESMA ermittelt worden. Dabei wurde ein Unterschied von etwa 0,8 Mol.-% zu der Zusammensetzung festgestellt, die von MCCALLISTER (1978) untersucht wurde. Die untersuchte Phase enthält mehr Kalzium als der Klinopyroxen, den MCCALLISTER (1978) für seine Temperexperimente verwendete. Eine Diplomarbeit, die an der TU-Darmstadt durchgeführt wurde (GROHE, 1996), bestätigt allerdings die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. GROHE (1996) überprüfte die Experimente von MCCALLISTER (1978) bei 1100 °C. Die chemische Zusammensetzung der Klinopyroxenphase, die für diese Experimente Verwendung fand, wich ebenfalls leicht von der Zusammensetzung MCCALLISTERs (1978) ab. Diese Phase war im Gegensatz zum Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit mit einem Diopsidanteil von nur 53,6 Mol.-% etwas reicher an Magnesium als die Phase, die MCCALLISTER (1978) verwendete. Der Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen der Arbeit von GROHE (1996) zeigt eine gute Übereinstimmung (Abb. 4.5 (a)). Aus diesem Grunde sollten die Abweichungen von den Daten MCCALLISTERs (1978) nicht auf die geringen Unterschiede in den Zusammensetzungen der Ausgangsphasen zurückzuführen sein.

- (3) Ein weiterer Grund für die beobachteten Unterschiede könnte die Abweichungen der realen Tempertemperatur von der angegebenen Tempertemperatur sein:

Die Temperatur während der Temperexperimente wurde, in der vorliegenden Arbeit, direkt an den Proben gemessen. Die Thermoelemente wurden vor den Experimenten geeicht (siehe Kapitel 2). Alle Temperexperimente wurden im gleichen Ofen durchgeführt, der sich immer im gleichen Labor befand. Der Arbeit von MCCALLISTER

(1978) kann nichts über seine Vorgehensweise bei der Temperaturmessung entnommen werden.

- (4) Die Vergrößerungen der TEM Aufnahmen, die ausgemessen wurden, könnten fehlerhaft bestimmt worden sein:

In der vorliegenden Arbeit wurde die Vergrößerung des TEM mit Hilfe einer Netzfolie bestimmt. Die Kantenlängen der abgebildeten Quadrate sind bekannt. Die TEM Aufnahmen, auf denen später die Breiten der Lamellen ausgemessen werden sollten, wurden immer bei einer TEM-Vergrößerung von 100.000fach fotografiert. Die fotografischen Vergrößerungen und ihre Negative weisen charakteristische Strukturen auf, die es erlauben, den Vergrößerungsfaktor zu bestimmen, der aus dem fotografischen Prozess resultiert. GROHE (1996) benutzte eine ähnliche Netzfolie zum Eichen der TEM-Vergrößerung. MCCALLISTER (1978) gibt keine Hinweise darauf, wie die Eichung der TEM-Vergrößerung in seiner Arbeit vorgenommen wurde.

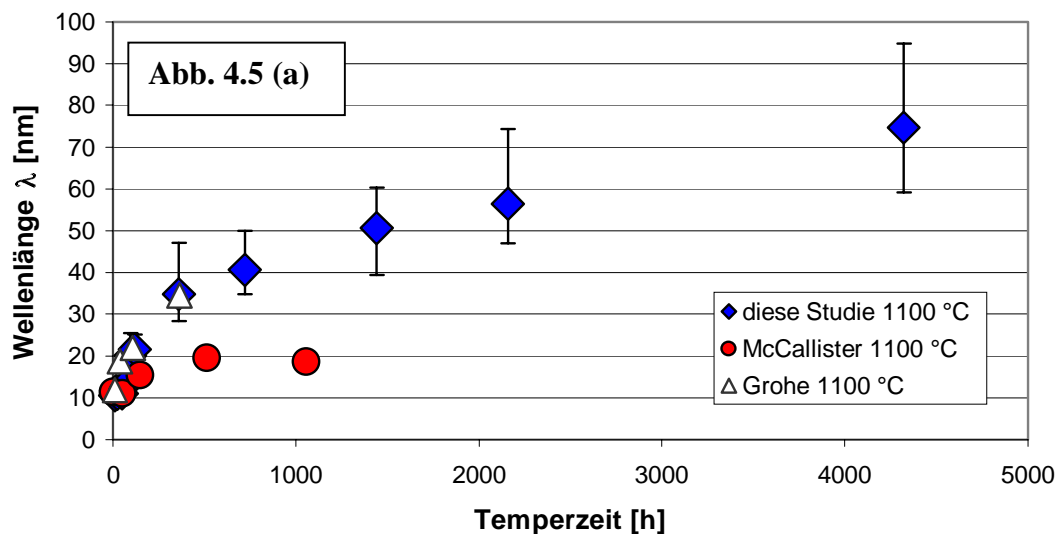
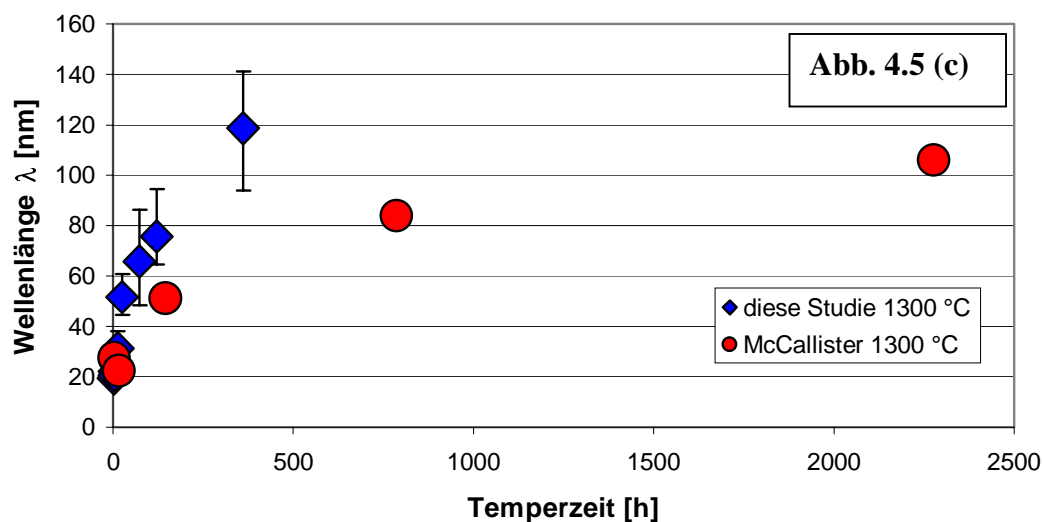
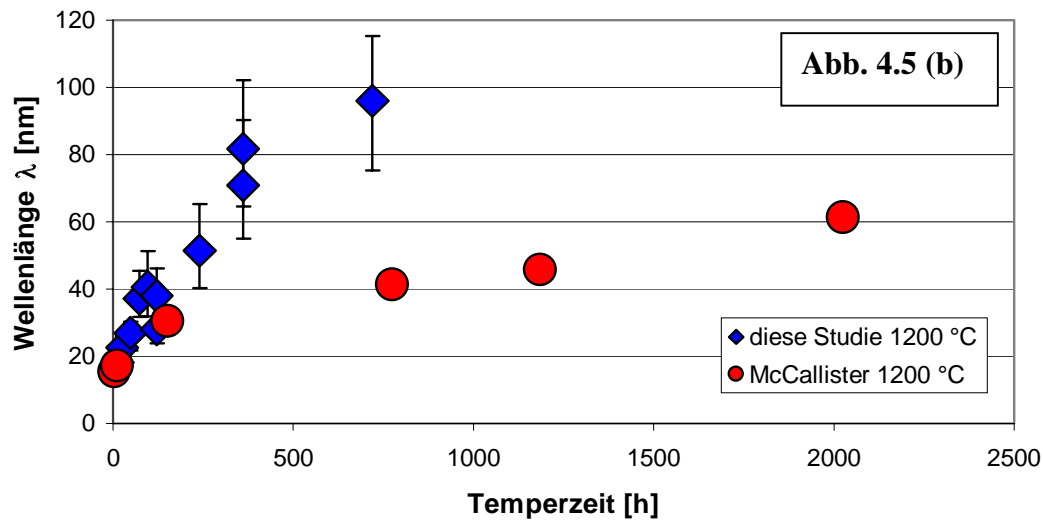


Abb. 4.5: Vergleich der Rohdaten, die in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden, mit den Daten von MCCALLISTER (1978) und von GROHE (1996). (a) Rohdaten bei 1100 °C. (b) Rohdaten, die bei 1200 und (c) die bei 1300 °C ermittelt wurden.



Die zum Teil fehlende Beschreibung der experimentellen Bedingungen beim Tempern der Proben und der Vorgehensweise bei der Auswertung der TEM-Untersuchungen erschweren den Vergleich mit den Daten von MCCALLISTER (1978). In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur-Messung und die Auswertung der TEM-Aufnahmen genau dokumentiert. Die geringen Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen des Ausgangsmaterials zwischen MCCALLISTER (1978), der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von GROHE (1996) sind wahrscheinlich nicht für die beobachteten Unterschiede verantwortlich.

Vergrößerung und strukturelle Informationen aus dem TEM

Bei der Beschreibung der ermittelten Daten mit Vergrößerungstheorien sollte nicht darauf verzichtet werden, Informationen zu nutzen, die aus den TEM-Aufnahmen gewonnen werden können. Wie im experimentellen Teil beschrieben, sind auf den TEM-Aufnahmen von Bereichen mit vergrößerten Lamellen oft Netzebenen abgebildet. Wenn die untersuchten Bereiche in $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$ -Orientierung vorliegen, wird beobachtet, dass die (100)-Netzebenen von Pigeonit und die (200)-Netzebenen von Diopsid an den Grenzflächen einen Winkel von etwa 3° miteinander bilden. Die Lamellen sind aber immer kohärent zueinander. Die Kohärenz der entmischten Lamellen wird auch in den Beugungsbildern beobachtet, da in $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$ -Orientierung immer eine gleichartige Aufspaltung der a-Reflexe beobachtet wird. Vergrößerte Lamellen, die inkohärent zu den anderen Lamellen sind und Korngrenzen wurden in den untersuchten Proben nicht beobachtet. Der Vergrößerungsprozess wird also sehr wahrscheinlich über Volumendiffusion gesteuert. Ein Hinweis darauf ist auch, dass sich die Vergrößerung am besten mit einem kubischen Gesetz beschreiben lässt.

4.2.5 EDX-Analysen einzelner Lamellen

Die EDX-Analysen von einzelnen Lamellen wurden nach Temperzeiten von 4320 Stunden bei 1100°C und nach 360 Stunden bei 1200 bzw. 1300°C durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist schlecht, wie in Kapitel 3 berichtet wurde. Die Richtigkeit der Messungen von Lamellen, die bei 1100 und 1200°C getempert wurden beträgt zwischen ± 7 und $\pm 9\%$. Bei 1200°C ist die Richtigkeit schlechter ($\pm 41\%$). Trotzdem wurden die Daten in Abbildung 4.6 in eine Abbildung übertragen, die aus TULLIS und YUND (1979, Abb. 4; Seite 1070) übernommen wurde. Die Abbildung zeigt neben dem hydrostatischen Solvus (a in Abb. 4) im System Enstatit-Diopsid aus den Arbeiten von KUSHIRO (1972) und BOYD und SCHAIRER (1964) auch den kohärenten Solvus (b in Abb. 4) für Entmischungen nach "001", der von TULLIS und YUND (1979) berechnet wurde. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und der mangelhaften Richtigkeit (vor allem bei 1200°C) der Messungen kann nicht entschieden werden, ob die aufgetragenen Diopsid-Gehalte der einzelnen Lamellen den berechneten kohärenten Solvus nach TULLIS und YUND (1979) beschreiben.

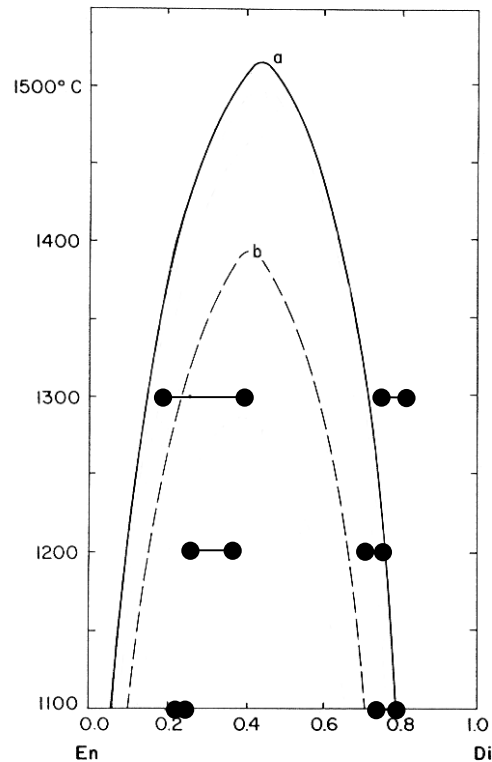


Abb. 4.6: Hydrostatischer (a) und kohärenter (b) Solvus im System En-Di. Zusätzlich wurden die $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Anteile einzelner Pigeonit- und Diopsid-Lamellen eingetragen. Die Reproduzierbarkeit und die Richtigkeit der Messungen sind nicht aufgetragen (siehe Tab. 3.4). Aus: TULLIS & YUND (1979).

4.3 Vergrößerte Lamellen nach “100“

Der Anteil der vergrößerten Lamellen nach “100“ an der Gesamtzahl aller Lamellen nimmt mit steigenden Tempertemperaturen ab (1100 °C: 5%; 1200 °C: 2%; 1300 °C: 1%). Dies deutet darauf hin, dass die Stabilität der Lamellen nach “100“ bei höheren Temperaturen abnimmt. Die schnellere Diffusion könnte zu einer Auflösung der Lamellen führen. Allerdings wurde bei 1300 °C auch noch nach 360 Stunden eine Stelle mit wenigen Lamellen nach “100“ gefunden. Einige Lamellen scheinen eine größere Stabilität gegen den Auflösungsprozess zu haben.

4.4 Antiphasendomänen

Antiphasendomänen (APD) wurden in den untersuchten Proben nicht beobachtet. Es wurden sowohl die Pyroxenphasen aus HDE7 und HDE9 als auch isotherm getemperte Proben mit entmischten Lamellen nach "001" untersucht. Durchstrahlbare Probenstellen wurden in a^*c^* -Orientierung gekippt, und dann wurde versucht, APD im Dunkelfeld abzubilden. Dazu wurden mit einer passenden Kontrastblende alle anderen Reflexe außer dem 102-Reflex ausgeblendet. Zur Abbildung im Dunkelfeld wurde die Probenstelle etwas aus der a^*c^* -Orientierung gekippt. In den Dunkelfeldaufnahmen fanden sich keine Hinweise auf APD. Dies steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von GROHE (1996). Er fand APD in Proben seines Ausgangsmaterials.

4.5 Kühlexperimente

Stabilität der Lamellen nach "100"

Die Ergebnisse der zusätzlichen Temperexperimente, die in Tabelle 4.5 nochmals kurz zusammengefasst wurden, führen zu dem Schluss, dass die Lamellen nach "100", die während der Kühlung entstehen, nur metastabil sind.

Lamellen nach "001" wurden in den Proben gefunden, die mit einer Geschwindigkeit von 1,2 K/h abgekühlt wurden und die niedrigsten Quenchttemperaturen aufweisen. Es handelt sich dabei um die beiden Kühlexperimente, die am längsten dauerten (1350° bis 1150 °C: 167 h und 1350 °C bis 900 °C: 375 h). Möglicherweise wandeln sich die Lamellen nach "100" aufgrund der langen Versuchsdauer in Lamellen nach "001" um. Diese These wird aber in Frage gestellt, da auch nach 72 stündigem Tempern bei 1200 °C keine Anzeichen für eine Umwandlung der Entmischungen nach "100" in Entmischungen nach "001" beobachtet wurden. Denkbar ist, dass 72 Stunden bei 1200 °C nicht ausreichen, um die Entmischungsrichtung zu ändern.

Vor dem Tempern	Getemperte Proben $T_{\text{start}} / T_{\text{ende}} /$ Kühlgeschwindigkeit	Dauer [h]	Ergebnis nach dem Tempern
Tempern unter isothermen Bedingungen von 1200 °C:			
Lamellen nach "100"	1350 °C / 900 °C / 10,2 K/h	72	Weiterhin Lamellen nach „100“/ Keine zusätzliche Vergrößerung.
	1350 °C / 1200 °C / 1,2 K/h	72	
„Tweed“-Muster	1350 °C / 1300 °C / 2,4 K/h	120	Lamellen nach "001" dominieren
Tempern unter isothermen Bedingungen von 1300 °C:			
Lamellen nach "100"	1350 °C / 900 °C / 10,2 K/h	120	Nur noch Lamellen nach "001"

Tab. 4.5: Ergebnisse der isothermen Temperung von zuvor gekühlten Proben.

Mechanismus der Entmischung

Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, dass die Entmischung auch bei den Kühl- experimenten über einen spinodalen Mechanismus abläuft. Vor allem das beobachtete „Tweed“-Musters ist ein Hinweis auf einen spinodalen Mechanismus. Für den spinodalen Mechanismus sprechen auch die ähnlichen Wellenlängen der Lamellen nach "100", die nach den Kühl- experimenten mit einer Kühlgeschwindigkeit von 1,2 K/h beobachtet wurden. Die Streuung der entmischten Wellenlängen nach "100" aus den Proben der Kühl- experimente ist allerdings nicht größer als die Streuung der entmischten und nahezu konstanten Wellenlängen der Lamellen nach "001" aus den Proben, die unter isothermen Bedingungen getempert wurden. Dies widerspricht HUSTON et al. (1965), nach denen bei der spinodalen Entmischung während kontinuierlichen Kühlens eine größere Streuung der Wellenlängen als nach dem Tempern unter isothermen Bedingungen zu erwarten ist.

Unter der Annahme, dass die ausgebildete Wellenlänge der Entmischungslamellen bei der spinodalen Entmischung temperaturabhängig ist, ist die kleine Wellenlänge der Lamellen nach "100" von 7,46 nm, die bei einer Kühlgeschwindigkeit von 1,2 K/h, einer Starttemperatur von 1200 °C und einer Endtemperatur von 900 °C gemessen wurde, ein Indiz für einen spinodalen Mechanismus. Nach einer Erhöhung der Starttemperatur auf 1350 °C, der gleichen Kühlgeschwindigkeit sowie der gleichen Endtemperatur ergibt sich eine Wellenlänge von 12,95 nm.

Gründe für die Dominanz der Lamellen nach "100"

Der Grund für das dominierende Auftreten der Lamellen nach "100" während kontinuierlichen Kühlens kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nur vermutet werden. Um genauere Aussagen zu treffen, sind chemische Analysen der entmischten Lamellen nötig. Mit einer Untersuchung der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Lamellen während der Entmischung und der Interpretation der Ergebnisse unter der Berücksichtigung der Theorie der optimalen Phasengrenzen (ROBINSON et al., 1971 & 1977; und JAFFE et al., 1975) könnten die Gründe für die Stabilität der Lamellen nach "100" möglicherweise aufgeklärt werden.

Eine mögliche Erklärung der bevorzugten Ausprägung der Lamellen nach "100" könnte in der spinodalen Entmischung liegen, die während der Kühlung abläuft. Nach HUSTON et al. (1965) kommt es im Verlauf einer spinodalen Entmischung während kontinuierlicher Kühlung auch zu einer kontinuierlichen Änderung der bevorzugten Wellenlänge der Entmischungslamellen. Es ist wahrscheinlich, dass bei den höchsten Temperaturen, auch die Lamellen mit den größten Wellenlängen entstehen. Während der Kühlung verringert sich die Wellenlänge der Lamellen mit der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit kontinuierlich. Außerdem nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Die großen Wellenlängen, die sich bei den höheren Temperaturen bilden, übertreffen die Wellenlängen, die bei den niedrigeren Temperaturen eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen.

Die Lamellen nach "100" werden zunächst durch die optimalen Phasengrenzen stabilisiert. Dies wurde auch im Verlauf des zweiten Entmischungsstadiums unter isothermen Bedingungen angenommen. Die Lamellen gehen aber nicht in das dritte Entmischungsstadium über, da die kritische Wellenlänge mit der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit mit fallenden Temperaturen sinkt (z.B. DOHERTY 1983). Die spinodal entmischten Lamellen nach "100" mit größeren Wellenlängen, die bei höheren Temperaturen entstehen, werden gewissermaßen bei den tieferen Temperaturen stabilisiert.

Kühlexperimente mit einer Starttemperatur von 1450 °C

Die Kühlexperimente mit einer Starttemperatur von 1450 °C und einer Endtemperatur von 900 °C, die mit Kühlgeschwindigkeiten von 1,2, 4,8 und 49,5 K/h durchgeführt wurden, liefern ein Ergebnis, das von den Ergebnissen der anderen Kühlexperimente abweicht. Hier werden die Entmischungen nach "100" und nach "001" in etwa gleichen Anteilen in den Proben gefunden. Die hohe Starttemperatur dieser Experimente führte zum Aufschmelzen der

Pyroxenphase aus HDE9. Die Frage, ob das Material vollständig oder nur partiell aufgeschmolzen wurde, kann nicht geklärt werden. Durch das unkontrollierte Aufschmelzen kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es in der Schmelze zu Saigerungen gekommen ist.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich mit den Ergebnissen von GROVE (1982) vergleichen, der ebenfalls Entmischungen in Klinopyroxenen untersuchte, die aus der Schmelze erstarrten. Diese Proben wurden von GROVE und BENCE (1977) hergestellt. Die Starttemperaturen dieser Experimente lagen bei etwa 1220 °C und die Endtemperaturen schwankten zwischen 630 und 1070 °C. GROVE (1982) fand in Proben, die mit Geschwindigkeiten von 150 bis 60 K/h gekühlt wurden, „Tweed“-Muster. In den Proben, die mit langsameren Geschwindigkeiten gekühlt wurden (0,2 bis 3,6 K/h), fand GROVE (1982) sowohl entmischte Lamellen nach “100“ als auch nach “001“. Die Beobachtungen von GROVE (1982) sind den Beobachtungen der vorliegenden Untersuchung sehr ähnlich. Es zeigt sich, dass das verwendete Ausgangsmaterial einen großen Einfluss auf die entwickelten Mikrostrukturen hat.

4.6 Auswirkungen der Ergebnisse auf die Ermittlung von Abkühlgeschwindigkeiten der Chondren

WEINBRUCH und MÜLLER (1995) ermittelten mit Hilfe der isothermen Daten von MCCALLISTER (1978) Abkühlgeschwindigkeiten von 2 – 25 °C/h für Chondren. Die Werte gelten für einen Temperaturbereich zwischen 1200 und 1350 °C. Die Untersuchung der Vergrößerung von Diopsid / Pigeonit-Lamellen in der vorliegenden Arbeit ergab, dass die Lamellen etwa doppelt so schnell vergrößern als von MCCALLISTER (1978) beschrieben wurde. Das bedeutet, dass eine erneute Bestimmung von Abkühlgeschwindigkeiten nach der Methode von WEINBRUCH und MÜLLER (1995), schnellere Abkühlgeschwindigkeiten ergibt, wenn die neuen Daten als Datengrundlage herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Kühlexperimente zeigen aber, dass während der Kühlung mit Geschwindigkeiten im Bereich von 1,2 bis 10,2 K/h keine Lamellen nach “001“, sondern ausschließlich Lamellen nach “100“ beobachtet werden. Nur bei den Kühlexperimenten mit einer Kühlgeschwindigkeit von 1,2 K/h und Quenchttemperaturen von 1150 und 900 °C

wurden wenige Lamellen nach "001" beobachtet. Isothermes Tempern von Probenmaterial, das entmischte Lamellen nach "100" aufweist, zeigt, dass sich die Lamellen erst bei einer Temperatur zwischen 1200 °C und 1300 °C in Lamellen nach "001" umwandeln. Dies spricht für die These, dass die Lamellen nach "001", die in Chondren beobachtet werden, nicht während der Abkühlung, sondern während einer isothermen Periode entstanden sind. Es ergeben sich drei mögliche Szenarien, die zur Bildung der Entmischungen nach "001" in den Chondren geführt haben könnten:

- (1) Schnelle Abkühlung zwischen Liquidus und Solidus und anschließend ein Zeitraum mit isothermen Bedingungen, während dem die Lamellen nach "001" entstehen. Eine schnelle Abkühlung zwischen Liquidus und Solidus mit Geschwindigkeiten bis zu 2000 °C/h wird zum Beispiel von HEWINS (1987) vertreten. Die Dauer der isothermen Phase ist von der Temperatur abhängig, bei der die Kühlphase endet. Um diese Temperatur abzuschätzen muss die Wärmequelle genauer bestimmt werden. Eine mögliche Quelle könnte Kristallisationswärme sein, die während der Kristallisation der Chondrenbestandteile frei wird.
- (2) Der zweite Punkt steht in Beziehung zum ersten Punkt. Eine der untersuchten Proben wies ein „Tweed“-Muster auf, aus dem durch isothermes Tempern bei 1200 °C Lamellen nach "001" entmischten. Aus dieser Beobachtung lässt sich folgende These ableiten:
Die Pyroxenphase kühlte mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 bis 40 °C/h auf eine Temperatur im Bereich zwischen 1100 und 1200 °C ab, und wurde einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Ein „Tweed“-Muster, das sich während der Abkühlung bildete, entmischte nun Lamellen nach "001". Dieses Modell hat den Vorteil, dass niedrigere Haltetemperaturen ausreichen, um die Entmischung der Lamellen nach "001" zu erklären.
- (3) Zuletzt soll auch die Möglichkeit nicht außer Betracht gelassen werden, dass die Proben mit Abkühlgeschwindigkeiten abgekühlt wurden, die noch langsamer waren als 1,2 K/h. Dies wäre allerdings nur nach einer vorherigen schnellen Abkühlphase plausibel. Die Wellenlängen der Lamellen nach "001", die in den Chondren von Allende gefunden wurden, liegen nur in der Größenordnung von 20 bis 30 nm (WEINBRUCH & MÜLLER, 1995). Eine quasiisotherme Periode müsste entweder bei niedrigen Temperaturen (bei 1100 °C für ca. 120 h) oder bei hohen Temperatur für sehr kurze Zeiten aufgetreten sein (1300 °C für ca. 12 h oder 1200

°C für 48 bis 72 h). Die quasiisotherme Periode müsste dann von einem schnellen Abkühlprozess beendet worden sein.

Ausblick

Um die Theorien zu überprüfen, sollte eine genauere Bestimmung der Temperatur erfolgen, bei der sich die entmischten Lamellen nach "100" wieder auflösen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass diese Temperatur in einem Bereich zwischen 1200 und 1300 °C liegen muss.

Weitere isotherme Temperexperimente mit Proben aus den Kühlexperimenten sollten bei 1300 °C mit kürzeren Temperzeiten als 120 Stunden oder bei Temperaturen zwischen 1300 und 1200 °C durchgeführt werden. Auf diese Weise ließe sich die Umwandlung der Lamellen nach "100" in Lamellen nach "001" genauer verfolgen und die Umwandlungstemperatur genau eingrenzen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen könnten mit dem Verlauf der Entmischung während der isothermen Experimente, wie er in der vorliegenden Arbeit dokumentiert wurde, verglichen werden. Möglicherweise könnte auf diese Weise die Frage geklärt werden, ob sich während der Umwandlung Strukturen herausbilden, die dem dritten Entmischungsstadium entsprechen und Lamellen nach "001" mit einer bevorzugten Wellenlänge entstehen.

5. Literaturverzeichnis

- Alexander, C. M. O'D (1994): Trace element distributions within ordinary chondrite chondrules: implications for chondrule formation conditions and precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3451-3467.
- Ardell, A. J. & Nicholson, R. B. (1966): On the modulated structure of aged Ni-Al alloys. *Acta metall.*, 14, 1295-1309.
- Ardell, A. J. (1972): On the coarsening of grain boundary precipitates. *Acta metall.*, 20, 601-609.
- Ardell, A. J. (1988): Precipitate coarsening in solids: modern theories, chronic disagreement with experiment. In: G. W. Lorimer (ed.): *Phase Transformations'87*. Institute for Metals, London, 485-494.
- Binder, K. (1991): Spinodal Decomposition. In: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (eds.): *Materials Sciences and Technology: A comprehensive Treatment. Volume 5: Phase Transformations in Materials*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 405-471.
- Boyd, F. R. & Schairer, J. F. (1964): The system $MgSiO_3 - CaMgSi_2O_6$. *Journal of Petrology*, 5, 275-309.
- Brady, J. B. & McCallister, R. H. (1983): Diffusion data for clinopyroxenes from homogenization and self-diffusion experiments. *Am. Mineral.*, 68, 95-105.
- Brady, J. B. (1987): Coarsening of fine-scale exsolution lamellae. *Am. Mineral.*, 72, 697-706.
- Brearley, A. J. & Jones, R. H. (1999): Chondritic meteorites. In: J. J. Papike (ed.): *Planetary Materials. Reviews in Mineralogy, Vol. 36, Ch. 3; Series Ed. P. H. Ribbe*, Mineralogical Society of America, Washington D. C..
- Brey, G. P., Weber, R., Nickel, K. G. (1990): Calibration of a belt apparatus to 1800°C and 6 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 95, No. B10, 15,603-15,615.
- Burnham, C. W. (1966): Ferrosilite. *Carnegie Inst. Year Book*, 64, 202-204.
- Buseck, P. R., Nord, G. L., Veblen, D. R. (1980): Subsolidus phenomena in pyroxenes. In: C. T. Prewitt (ed.): *Pyroxenes. Reviews in Mineralogy, Vol. 7, 117-211*.
- Butler, E. P., Thomas, G. (1970): Structure and properties of spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloys. *Acta metall.*, 18, 347-365.
- Cahn, J. W. (1961): On spinodal decomposition. *Acta metall.*, 9, 795-801.
- Cahn, J. W. (1966): The later stages of spinodal decomposition and the beginning of particle coarsening. *Acta metall.*, 14, 1685-1692.
- Cahn, J. W. (1968): Spinodal decomposition. *Trans AIME*, 242, 166-180.

- Calderon, H. A., Fine, M. E., Weertman, J. R. (1988): Coarsening and morphology of \square' particles in Fe-Ni-Al-Mo ferritic alloys. *Metall. Trans. A*, 19, 1135-1146.
- Cameron, M. & Papike, J. J. (1980): Crystal chemistry of silicate pyroxenes. In: Prewitt, C. T. (ed.): *Reviews in Mineralogy*, Vol. 7, 5-53.
- Carlson, W. D. (1988): Subsolidus phase equilibria on the forsterite-saturated join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at atmospheric pressure. *Am. Mineral.*, 73, 232-241.
- Carpenter, M. A. (1979): Contrasting properties and behavior of antiphase domains in pyroxenes. *Phys. Chem. Minerals*, 5, 119-131.
- Carpenter, M. A. (1991): Mechanisms and kinetics of Al-Si ordering in anorthite: I. Incommensurate structure and domain coarsening. *Am. Mineral.*, 76, 1110-1119.
- Champness, P. E. & Lorimer, G. W. (1971): An electron microscopic study of a lunar pyroxene. *Contr. Mineral. Petrol.*, 33, 171-183.
- Champness, P. E. & Lorimer, G. W. (1976): Exsolutions in silicates. In: H. R. Wenk (coord. ed.) *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York, 174-204.
- Choo, W. K. & Kim, D. G. (1987): Lattice modulation and formation of lamellar duplex ferrit/cubic carbide microstructure in rapidly solidified Fe-Ni-Al-C alloys. *Metall. Trans.* 18A, 759-766.
- Christie, J. M., Lally, J. S., Heuer, A. H., Fisher, R. M., Griggs, D. T., Radcliffe, S. V. (1971): Comparative electron petrography of Apollo 11, Apollo 12, and terrestrial rocks. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 1, 69-89.
- Christie, O. H. J. & Olsen, A. (1974): Spinodal precipitation in minerals – review and some new observations. *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 97, 202-205.
- Cliff, G. & Lorimer, G. W. (1975): The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of microscopy*, 103, 203-207.
- Cline, H. E. (1970): Shape instabilities of eutectic composites at elevated temperatures. *Acta metall.*, 19, 481-490.
- Connolly H. C. & Hewins, R. H. (1991): The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2943-2950.
- Copley, P. A., Champness, P. E., Lorimer, G. W. (1974): Electron petrography of exsolution textures in an iron-rich clinopyroxene. *Journal of Petrology*, 15, 41-57.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (1978): *Rock-Forming Minerals*. Vol. 2a, Single-Chain Silicates. Longman, London.
- Dodd, R. T. (1981): *Meteorites. A petrologic-chemical synthesis*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Doherty, R.D. (1983): Diffusive phase transformations in the solid state. In: R. W. Cahn & P. Haasen (eds.): *Physical Metallurgy*. 3rd enlarged ed. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam – New York – Oxford, 933-1030.
- Donaldson, C. H. (1976): An experimental investigation of olivine morphology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 57, 187-213.

- Eckerlebe, H., Kampmann, R., Wagner, R. (1986): In: C. Janot, W. Petry, D. Richter, T. Springer (eds.): Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering. Springer Verlag, pp. 66-72.
- Feuer, H., Schröpfer, L., Fuess, H. (1991): Microstructures and thermal behaviour of igneous pyroxenes. In: G. Voll, D. R. M. Pattison, F. Seifert (eds.): Equilibrium and Kinetics in Contact Metamorphism. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 105-120.
- Feuer, H., Schröpfer, L., Fuess, H., Jefferson, D. A. (1989): High resolution transmission electron microscope study of exsolution in synthetic pigeonite. *Eur. J. Min.*, 1, 507-516.
- Fletcher, R. C. & McCallister, R. H. (1974): Spinodal decomposition as a possible mechanism in the exsolution of clinopyroxene. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 73, 396-399.
- Gibbs, J. W. (1961): The scientific papers of J. Willard Gibbs, 1. Dover Publications, New York.
- Gleiter, H. (1983): Microstructure. In: R. W. Cahn & P. Haasen (eds.): *Physical Metallurgy*. 3rd enlarged ed., Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam – New York – Oxford, 649-712.
- Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Roring, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. (1992): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Plenum Press, New York.
- Graham, L. D. & Kraft, R. W. (1966): Coarsening of eutectic microstructures at elevated temperatures. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 94-102.
- Greenwood, G. W. (1956): The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta metall.*, 4, 243-248.
- Grohe, B. (1996): Entmischungskinetik in eisenfreiem synthetischem Klinopyroxen. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie, TU-Darmstadt.
- Grossman, J. N. (1988): Formation of chondrules. In: J. F. Kerridge and M. S. Matthews (eds.): *Meteorites and the Early Solar System*. Univ. Arizona Press, 660-679.
- Grove, T. L. (1982): Use of exsolution lamellae in lunar clinopyroxenes as cooling rate speedometers: an experimental calibration. *Am. Mineral.*, 67, 251-268.
- Grove, T. L. & Bence, A. E. (1977): Experimental study of pyroxene-liquid interaction in quartz-normative basalt 15597. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 8th, 1549-1579.
- Haasen, P. (1974): *Physikalische Metallkunde*. Springer Verlag, Berlin.
- Han, K. H., Yoon, J. C., Choo, W. K. (1986): TEM evidence of modulated structure in Fe-Mn-Al-C austenite alloys. *Scripta metall.*, 20, 33-36.
- Hewins R. H. & Connolly, H. C. (1994): Experimental constraints on models for origins of chondrules: peak temperatures. In: *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. LPI Contribution No. 844. LPI, 11-12.
- Hewins, R. H. (1983): Dynamic crystallization experiments as constraints on chondrule genesis. In: E. A. King (ed.): *Chondrules and Their Origins*. LPI, 122-133.
- Hewins, R. H. (1988): Experimental studies of chondrules. In: J. F. Kerridge and M. S. Matthews (eds.): *Meteorites and the Early Solar System*. Univ. Arizona Press, 660-679.

- Hewins, R. H., Jones, R. H., Scott, E. R. D. (1996): Chondrules and the Protoplanetary Disk, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hillert, M., Cohen, M., Averbach, B. L. (1961): Formation of modulated structures in copper-nickel-iron alloys. *Acta metall.*, 9, 536-546.
- Hilliard, J. E. (1970): Spinodal decomposition. In *Phase transformations*. Am. Soc. Metals, Cleveland, pp. 497-560.
- Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashley, D.W., Whelan, M. J. (1965): *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworth & Co, London.
- Huston, E. L., Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1965): Spinodal decomposition during continuous cooling. *Acta metall.*, 14, 1053-1062.
- Jaffe, H. W., Robinson, P., Tracy, R. J., Ross, M. (1975): Orientation of pigeonite exsolution lamellae in metamorphic augite: correlation with composition and calculated optimal phase boundaries. *Am. Mineral.*, 60, 9-28.
- Jantzen, C. M. (1984): On spinodal decomposition in Fe-free pyroxenes. *Am. Mineral.*, 69, 277-282.
- Joesten, R. L. (1991): Kinetics of coarsening and diffusion-controlled mineral growth. In: C. D. M. Kerrick (ed.): *Contact Metamorphism*. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 26, 507-582.
- Jones, R. H. & Lofgren, G. E. (1993): A comparison of FeO-rich porphyritic olivine chondrules in unequilibrated chondrites and experimental analogues. *Meteoritics* 28, 213-221.
- Karlík, M. & Jouffrey, B. (1997): High resolution electron microscopy study of Guinier-Preston (GP1) zones in Al-Cu based alloys. *Acta mater.*, 45, No. 8, 3251-3263.
- Kerridge, J. F. & Matthews, P. R. (1988): *Meteorites and the Early Solar System*. The University of Arizona Press, Tucson.
- Kitamura, M., Yasuda, M., Morimoto, N. (1981): Morphology change of exsolution lamellae of pigeonite in Bushveld augite: An electron microscopic observation. *Proc. Japan Acad.*, 57, Ser. B, 183-187.
- Kitamura, M., Yasuda, M., Watanabe, S., Morimoto, N. (1983): Cooling history of pyroxene chondrules in the Yamamoto-74191 chondrite (L3) – An electron microscopic study. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 63, 189-201.
- Krischner, H. & Koppelhuber-Bitschnau, B. (1994): *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig Wiesbaden.
- Kubo, H. & Wayman, C. M. (1979): Spinodal decomposition of beta brass. *Metall. Trans.* 10A, 633-643.
- Kushiro, I. & Yoder, H. S. Jr. (1970): Stability field of iron free pigeonite in the system $MgSiO_3 - CaMgSi_2O_6$. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 68, 226-229.
- Kushiro, I. (1972): Determination of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atmosphere. *Am. Mineral.*, 57, 1260-1271.
- Lally, J. S., Heuer, A. H., Nord, G. L. Jr., Christie, J. M. (1975): Subsolidus reactions in lunar pyroxenes: An Electron Petrographic Study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 51, 263-281.

- Laughlin, D. E. & Cahn, J. W. (1975): Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys. *Acta metall.*, 23, 329-339.
- Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. (1961): The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35-50.
- Lin, Courtney (1974): Direct observation of lamellar fault migration in the Pd-Sn eutectic. *Metall. Trans.* 5A, 513-514.
- Livi, K. T. J. & Veblen, D. R. (1989): Transmission electron microscopy of interfaces and defects in intergrown pyroxenes. *Am. Mineral.*, 74, 1070-1083.
- Livingston, J. D. & Cahn, J. W. (1974): Discontinuous coarsening of aligned eutectoids. *Acta metall.*, 22, 495-503.
- Lofgren, G. & Lanier, A. B. (1990): Dynamic crystallization study of barred olivine chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3537-3551.
- Lofgren, G. & Russel, W. J. (1986): Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1715-1726.
- Lofgren, G. E. (1983): Effect of heterogeneous nucleation on basaltic textures: A dynamic crystallization study. *Journal of Petrology*, 24, 229-255.
- Lofgren, G. E. (1989): Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition: Textures experimental and natural. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 461-470.
- Lofgren, G. E. (1994): Experimental constraints on models for the origin of chondrules: cooling rates. In: *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. LPI Contribution No. 844. LPI, 19-20.
- Longhi, J. & Boudreau, A. E. (1980): The orthoenstatite liquidus field in the system forsterite-diopside-silica at one atmosphere. *Am. Mineral.*, 65, 563-573.
- Marqusee, J. A. & Ross, J. (1983): Kinetics of phase transformations: Theory of Ostwald ripening. *J. Chem. Phys.*, 79, 373-378.
- Martin, J. W. & Doherty, R. D. (1976): *Stability of microstructure in metallic systems*. Cambridge University Press.
- McCallister, R. H. & Nord, G. L. (1981): Subcalcic diopsides from kimberlites: Chemistry, Exsolution Microstructures, and Thermal History. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 118-125.
- McCallister, R. H. & Yund, R. A. (1975): Kinetics and microstructure of pyroxene exsolution. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 74, 433-436.
- McCallister, R. H. & Yund, R. A. (1977): Coherent exsolution in Fe-free pyroxenes. *Am. Mineral.*, 62, 721-726.
- McCallister, R. H. (1974): The exsolution kinetics of a diopside solid solution having the composition 54.1 mole% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 45.9 mole% $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 73, 392-396.
- McCallister, R. H. (1978): The coarsening kinetics associated with exsolution in an iron-free clinopyroxene. *Contr. Mineral. Petrol.*, 65, 327-331.
- McCallister, R. H., Brady, J. B., Mysen, B. O. (1979): Self-diffusion of Ca in diopside. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 78, 574-577.

- Miyazaki, T., Takabatake, J., Kozakai, T., Mori, H. (1980): Modulated structures in iron-wolfram binary alloys prepared by liquid-quenching. *Scripta metall.*, 14, 801-802.
- Morimoto, N. (1988): Nomenclature of pyroxenes. *Fortschr. Miner.*, 66, 237-252.
- Morimoto, N. & Tokonami, M. (1969a): Domain structure of pigeonite and clinoenstatite. *Am. Mineral.*, 54, 725-740.
- Morimoto, N. & Tokonami, M. (1969b): Oriented exsolution of augite in pigeonite. *Am. Mineral.*, 54, 1101-1117.
- Müller, W. F. (1991a): Microstructure of minerals in a chondrule from the Allende meteorite. I. Olivine. *Neues Jahrbuch Min. Abh.*, 163, 145-158.
- Müller, W. F. (1991b): Microstructure of minerals in a chondrule from the Allende meteorite. II. Thermal history deduced from clinopyroxenes and other minerals. *Neues Jahrbuch Min. Abh.*, 162, 237-259.
- Müller, W. F. (1993): Thermal deformation history of the Shergotty meteorite deduced from clinopyroxene microstructure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4311-4322.
- Müller, W. F., Weinbruch, S., Walter, R., Müller-Beneke, G. (1995): Transmission electron microscopy of chondrule minerals in the Allende meteorite: constraints on the thermal and deformational history of granular olivine - pyroxene chondrules. *Planet. Space Sci.*, 43, 469-483.
- Nakazawa, H. & Hafner, S. S. (1977): Orientation relationships of augite exsolution lamellae in pigeonite hosts. *Am. Mineral.*, 62, 79-88.
- Nickel, K. G. & Brey, G. (1985): Subsolidus orthopyroxene - clinopyroxene systematics in the system CaO - MgO - SiO₂ to 60 kb.: A re-evaluation of the regular solution model. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 87, 35-42.
- Nord, G. L., Heuer, A. H. Jr., Lally, J. S. (1976): Pigeonite exsolutions from augite. In: H. R. Wenk (coord. ed.): *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York, 220-227.
- Nord, G. L. & McCallister, R. H. (1979): Kinetics and mechanisms of decomposition in Wo₂₅En₃₁Fs₄₄ clinopyroxene. *Geol. Soc. Am., Abstracts with programs*, 11, 488.
- Nord, G. L. Jr. (1980): The composition, structure, and stability of Guinier-Preston zones in lunar and terrestrial orthopyroxene. *Phys. Chem. Minerals*, 6, 109-128.
- Nord, G. L. Jr. (1982): Analytical electron microscopy in mineralogy; exsolved phases in pyroxenes. *Ultramicroscopy*, 8, 109-120.
- Ostwald, W. (1900): Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Z. Phys. Chem.*, 34, 495-503.
- Papike, J. J. (ed.): *Planetary Materials. Reviews in Mineralogy*, Vol. 36; Series Ed. P. H. Ribbe, Mineralogical Society of America, Washington D. C..
- Papike, J. J., Prewitt, C. T., Sueno, S., Cameron, M. (1973): Pyroxenes: Comparisons of real and ideal structural topologies. *Z. Kristallogr.*, 138, 254-273.
- Park, M., Mitchell, T. E., Heuer, A. H. (1976): Coarsening in a spinodally decomposing system: TiO₂-SnO₂. In: H. R. Wenk (coord. ed.): *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 205-208.
- Perkins, J., Mayes, L. L., Yamashita, T. (1988): Flickering contrast in TEM images of tweed microstructures in an aged 53Cu-45Mn-2Al alloy. *Scripta metall.*, 22, 887-892.

- Phillips, V. A. (1975): High resolution electron microscope observations on precipitation in Al-3.0% Cu alloy. *Acta metall.*, 23, 751-767.
- Pouchou, J. L. & Pichoir, F. (1984): A new model for quantitative X-ray microanalysis. Part I: Application to the analysis of homogeneous samples. *La Recherche. Aérospatiale*, 3, 13-38.
- Pouchou, J. L. & Pichoir, F. (1991): Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP". In: K. F. J. Heinrich & D. E. Newbury (eds.): *Electron probe quantitation*. Plenum Press, New York, 31-75.
- Putnis, A. (1992): *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reed, S. J. B. (1993): *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reimer, L. (1967): *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*. Springer-Verlag, Berlin.
- Reimer, L. (1993): *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York.
- Ried, H. & Fuess, H. (1986): Lamellar exsolution systems in clinopyroxene. Transmission electron microscope observations. *Phys. Chem. Minerals*, 13, 113-118.
- Rietmeijer, F. J. M. & Champness, P. E. (1982): Exsolution structures in calcic pyroxenes from the Bjerkreim-Sokndal lopolith, SW Norway. *Mineral. Mag.*, 45, 11-24.
- Rietmeijer, F. J. M. (1983): Inter-diffusion coefficients parallel to the c-axis in iron-rich clinopyroxenes calculated from microstructures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83, 169-176.
- Rioja, R. J. & Laughlin, D. E. (1977): The early stages of GP zone formation in naturally aged Al-4 wt pct Cu alloys. *Metall. Trans.* 8A, 1257-1261.
- Robertson, I. M. & Wayman, C. M. (1983a): Tweed microstructures I. Characterization in α -NiAl. *Phil. Mag.*, 48, 421-442.
- Robertson, I. M. & Wayman, C. M. (1983b): Tweed microstructures II. In several phases of the Ni-Al system. *Phil. Mag.*, 48, 443-467.
- Robinson, P., Jaffe, W., Ross, M., Klein, C. (1971): Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clinoamphiboles: Consideration of optimal phase boundaries. *Am. Mineral.*, 56, 909-939.
- Robinson, P., Ross, M., Nord, G. L. Jr., Smyth, J. A., Jaffe, H. W. (1977): Exsolution lamellae in augite and pigeonite: Fossil indicators of lattice parameters at high temperature and pressure. *Am. Mineral.*, 62, 857-873.
- Rundman, K. B. & Hilliard, J. E. (1967): Early stages of spinodal decomposition in aluminum-zinc alloy. *Acta metall.*, 15, 1025-1033.
- Sato, T., Kojima, Y., Takahashi, T. (1982): Modulated structures and GP-zones in Al-Mg alloys. *Metall. Trans. A*, 13, 1373-1378.
- Shearer, C. K., Papike, J. J., Rietmeijer, F. J. M. (1999): The planetary sample suite and environments of origin. In: J. J. Papike (ed.): *Planetary Materials. Reviews in Mineralogy*, Vol. 36, Ch. 1; Series Ed. P. H. Ribbe, Mineralogical Society of America, Washington D. C..
- Singh, J., Wayman, C. M., Mazumder, J., Lele, S., Ranganathan, S. (1988): Spinodal decomposition of a Co-Ti-Nb alloy. *Metall. Trans.* 19A, 1703-1709.

- Skrotzki, W., Müller, W. F., Weber, K. (1991): Exsolution phenomena from the Balmuccia massif, NW-Italy. *Eur. J. Mineral.*, 3, 39-61.
- Smith, J. V. (1969): Magnesium pyroxene at high temperature: inversion in clinoenstatite. *Nature*, 222, 256-257.
- Smith, V. S. & Brown, W. L. (1988): *Feldspar Minerals. 1. Crystal Structures, Physical, Chemical, and Microstructural Properties.* 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokyo.
- Smyth, J. R. (1969): Orthopyroxene-high-low clinopyroxene inversions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6, 406-407.
- Strychor, R., Williams, J. C., Soffa, W. A. (1988): Phase transformations and modulated microstructures in Ti-Al-Nb alloys. *Metall. Trans.* 19A, 225-234.
- Taylor, K. A., Chang, L., Olson, G. B., Smith, G. D. W., Cohen, M., vander Sande, J. B. (1989): Spinodal decomposition during aging of Fe-Ni-C martensites. *Metall. Trans.* 20A, 2717-2737.
- Thompson Jr., J. B. (1970): Geometrical possibilities for amphibole structures: model biopyriboles. *Am. Mineral.*, 55, 292-293.
- Töpel-Schadt, J. & Müller, W. F. (1985): The submicroscopic structure of the unequilibrated ordinary chondrites Chainpur, Mezö-Madras and Tieschitz: A transmission electron-microscopic study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 74, 1-12.
- Tsuchiyama, A., Nagahara, H., Kushiro, I. (1980): Experimental reproduction of textures of chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.* 48, 155-165.
- Tullis, S. & Yund, R. A. (1979): Calculation of coherent solvi for alkali feldspar, iron-free clinopyroxene, nepheline - kalsilite, and hematite - ilmenite. *Am. Mineral.*, 64, 1063-1074.
- Van Schmus, W. R. & Wood, J. A. (1967): A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 747-765.
- Van Tendeloo, G., Chanrasekaran, M., Lovey, F. C. (1985): Modulated microstructures in \square Cu-Zn-Al. *Metall. Trans.* 17A, 2153-2161.
- Voorhees, P. W. & Glicksman, M. E. (1984a): Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening – I. Theory. *Acta metall.*, 32, 2001-2011.
- Voorhees, P. W. & Glicksman, M. E. (1984b): Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening – II. Computer simulations. *Acta metall.*, 32, 2013-2030.
- Wagner, C. (1961): Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65, 581-591.
- Wagner, R. & Kampmann, R. (1991): Homogeneous Second Phase Precipitation. In: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (eds.): *Materials Sciences and Technology: A comprehensive Treatment. Volume 5: Phase Transformations in Materials.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 213-303.
- Wasson, J. T. (1985): *Meteorites: Their Record of Early Solar System.* W. H. Freeman and company, New York.

- Watanabe, S., Kitamura, M., Morimoto, N. (1985): A transmission electron microscope study of pyroxene chondrules in equilibrated L-group chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72, 87-98.
- Wendt, H. & Haasen, P. (1983): Nucleation and growth of α' -precipitates in Ni-14 at.% Al. *Acta metall.*, 31, 1649-1659.
- Weinbruch, S., Büttner, H., Rosenhauer, M. (1992): The orthorhombic-hexagonal phase transformation in the system BaCO_3 - SrCO_3 to pressures of 7000bar. *Phys. Chem. Minerals*, 19, 289-297.
- Weinbruch, S. & Müller, W. F. (1995): Constraints on the cooling rates of chondrules from the microstructure of clinopyroxene and plagioclase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3221-3230.
- Weinbruch, S., Büttner, H., Holzheid, A., Rosenhauer, M., Hewins, R.H. (1998): On the lower limit of chondrule cooling rates: The significance of iron loss in dynamic crystallization experiments. *Meteoritics and Planet. Sci.*, 33, 65-74.
- Williams, D. B. & Carter, C. B. (1996): *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum-Press, New York.
- Williams, D. B. (1984): *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Verlag Chemie International, Weinheim – Basel.
- Yamamoto, A. & Tsubakino, H. (1994): HRTEM of metastable precipitates in a Cu-7.8 at.% Be alloy. *Scripta metall. et mater.*, 31, 787-792.
- Yu, Y., Hewins, R.H., Zanda, B. (1996): Sodium and sulfur in chondrules: Heating time and cooling curves. In: R.H. Hewins, R.H. Jones, and E.R.D. Scott (eds.): *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 213-219.
- Yund, R. A. & Davidson, P. (1978): Kinetics of lamellar coarsening in cryptoperthites. *Am. Mineral.*, 63, 470-477.
- Yund, R. A. & McCallister, R. H. (1970): Kinetics and mechanics of exsolution. *Chemical Geology*, 6, 5-30.

6. Anhang

Anhang A: Ausgangsmaterial

Anhang B: isotherme Experimente

Anhang C: Kühlexperimente

Anhang A1:

Ergebnisse der ESMA (Gew.-%) von drei Probenkörnern des Ausgangsglases. Der Sauerstoffgehalt wurde stöchiometrisch berechnet:

Korn 1:	Ca	Mg	Si	O
1	10,80	16,87	29,01	48,46
2	10,82	16,93	28,88	48,36
3	10,71	16,99	28,67	48,14
4	11,09	17,56	29,82	49,96
5	10,67	16,95	28,84	48,27
6	10,67	16,96	29,03	48,49
7	10,68	17,04	29,12	48,65
8	10,82	16,87	29,01	48,47
9	10,60	17,05	28,87	48,35
10	10,56	17,03	28,84	48,28
11	10,51	17,11	28,84	48,31

Korn 3:	Ca	Mg	Si	O
21	10,70	17,04	28,87	48,38
22	10,74	17,03	28,81	48,31
23	10,65	17,10	29,01	48,56
24	10,77	17,16	29,23	48,89
25	10,65	17,11	28,87	48,41
26	10,68	17,06	28,84	48,34
27	10,71	17,05	28,8	48,30
28	10,70	17,01	28,99	48,50
29	10,70	17,02	28,92	48,43
30	10,69	16,99	28,99	48,48
31	10,72	16,98	29,16	48,68

Korn 2:				
12	10,49	17,12	28,82	48,28
13	10,51	17,08	29,01	48,49
14	10,49	17,26	28,77	48,32
15	10,47	17,23	28,94	48,49
16	10,45	17,17	28,86	48,35
17	10,45	17,26	28,93	48,49
18	10,44	17,11	28,87	48,33
19	10,45	17,20	28,92	48,44
20	10,73	17,08	29,11	48,68

Anhang A2:

Messwerte der Hochdruckexperimente (willkür. Einheiten). Proben von HDE7 und HDE9 wurden für die isothermen Tempererexperimente verwendet. Proben von HDE9 wurden für die Kühlexperimente verwendet.

Pressen-Experiment (HDE) Nr.	Heizspannung (U)	Heizstrom (I)	Erreichter Pressendruck (P)	Heizleistung (W)
5	2,40	220	49,3	518
6	2,42	220	50,0	514
7	2,34	217	49,6	504
8	2,37	218	49,8	507
9	2,38	218	49,6	512
10	2,41	216	49,4	511
11	2,43	222	49,4	528
12	2,40	217	49,9	513
13	2,38	218	49,5	516

Anhang A3:

Tabelle A3.1: Intensitäten der Röntgenmaxima im TEM Modus. Aus diesen Daten wurden k^*_{CaSi} -Faktoren ermittelt, die für einen Kippwinkel von 20° zum Detektor gelten.

Korn	Messung	Intensität ca.			k^*_{CaSi} -Faktor
		Ca K	Si K	Mg K	
1	1	22000	74000	42000	0,907
	2	23000	77000	42000	0,932
	3	25000	84000	47000	0,929
2	1	22000	71000	43000	0,891
	2	18000	60000	35000	0,897
	3	18000	60000	34000	0,944
3	1	22000	71000	42000	0,887
	2	21000	71000	40000	0,930
	3	21000	71000	41000	0,926
4	1	23000	74000	42000	0,882
	2	22000	75000	42000	0,927
	3	22000	76000	42000	0,937
	4	31000	95000	54000	0,856
	5	30000	95000	54000	0,885
	6	30000	96000	54000	0,889
	7	29000	94000	54000	0,885
	8	29000	93000	53000	0,894
	9	29000	95000	53000	0,900
Mittelwert:					0,905
Standardabweichung (σ):					0,024
Prozentuale Abweichung:					2,65

Tabelle A3.2: Aus EDX-Messungen im TEM-Modus wurden der $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Gehalt (Di-Gehalt) der Ausgangspyroxenphase HDE9 bestimmt.

Ausgangspyroxen HDE9						
Korn Nr.	Messung Nr.	Di-Gehalt	Gemessene Intensität je Maxima ca.			
			O K	Mg K	Si K	Ca K
1	1	0,588	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	2	0,586	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	3	0,593	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
2	1	0,536	$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	2	0,525	$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	3	0,521	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
3	1	0,571	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	2	0,622	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	3	0,616	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
4	1	0,550	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	2	0,538	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	3	0,546	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
5	1	0,539	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	2	0,556	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	3	0,601	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	4	0,563	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
	5	0,593	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$

Tabelle A3.3: Zur Überprüfung der Richtigkeit der k^*_{CaSi} -Faktoren für Messungen im TEM- (TEM) und im Nanoprobe-Modus (Nano) wurden EDX-Messungen an Wollastonit durchgeführt.

Kippwinkel (k^*_{CaSi} -Faktor)	Modus	Stelle	Anzahl der Messungen	Mittlere Intensitäten $\pm \sigma$ [$\div 1000$]		Mittelwert:	Abweichung vom Idealwert 1 (in %)
				Ca K	Si K	Int. Ca K · k^*_{CaSi} Int. Si K	
20° (0,905)	TEM	1	10	$60 \pm 5,2$	$69 \pm 4,4$	1,05	4,8
		2	10	$76 \pm 2,3$	$89 \pm 2,5$	1,05	4,8
		3	10	$64 \pm 4,9$	$78 \pm 4,7$	1,10	9,1
		4	10	$60 \pm 2,3$	$74 \pm 3,1$	1,11	9,9
Alle Messungen (20° / TEM):						1,08	7,4
20° (0,91)	Nano	1	10	$59 \pm 2,8$	$70 \pm 3,0$	1,08	7,4
		2	10	$80 \pm 2,4$	$93 \pm 2,5$	1,06	5,7
		3	10	$60 \pm 1,0$	$68 \pm 1,0$	1,04	3,8
		4	10	$79 \pm 3,8$	$95 \pm 3,4$	1,09	8,2
Alle Messungen (20° / Nano):						1,07	6,5
12° (0,92)	Nano	1	10	$66 \pm 3,8$	$78 \pm 3,9$	1,09	8,2
		2	10	$71 \pm 2,7$	$87 \pm 2,8$	1,12	10,7
		3	10	$78 \pm 4,1$	$94 \pm 4,3$	1,10	9,1
Alle Messungen (12° / Nano):						1,10	9,1
3°	Nano	1	10	$70 \pm 2,4$	$98 \pm 2,5$	1,66	39,8
		2	10	$68 \pm 1,3$	$97 \pm 1,2$	1,70	41,2
		3	10	$68 \pm 1,8$	$97 \pm 1,5$	1,70	41,2
Alle Messungen (3° / Nano):						1,69	40,8

Tabelle A3.4: Intensitäten der Röntgenmaxima im Nano-Probe Modus. Aus diesen Daten wurden k^* -Faktoren ermittelt, die für bestimmte Kippwinkel zum Detektor gelten.

Korn	Winkel	Intensität ca.			k^*_{CaSi} -Faktor
		Ca K	Si K	Mg K	
1	20°	8400	29000	15000	0,930
2		7700	28000	13000	0,983
3		8600	25000	13000	0,795
4		8800	30000	17000	0,941
Mittelwert:					0,912
Standardabweichung (σ):					0,082
Prozentuale Abweichung:					8,94
1	17°	10000	32000	18000	0,842
2		8300	26000	14000	0,847
3		7300	22000	11000	0,813
4		11000	37000	20000	0,921
Mittelwert:					0,856
Standardabweichung (σ):					0,046
Prozentuale Abweichung:					5,38
1	12°	7200	25000	13000	0,951
2		4900	17000	7800	0,949
3		2400	5900	2900	0,660
4		8100	32000	15000	1,10
Mittelwert:					0,914
Standardabweichung (σ):					0,183
Prozentuale Abweichung:					20,00
1	8°	7100	22000	12000	0,864
2		3800	11000	5500	0,770
4		9800	38000	18000	1,071
Mittelwert:					0,902
Standardabweichung (σ):					0,154
Prozentuale Abweichung:					17,06
1	3°	2300	7500	3800	0,880
4		5400	29000	10000	1,495
Mittelwert:					1,187
Standardabweichung (σ):					0,435
Prozentuale Abweichung:					36,62

Tabelle A3.5: Intensitäten der Röntgenmaxima im Nano-Probe Modus. Aus diesen Daten wurden k^*_{CaSi} -Faktoren ermittelt, die für bestimmte Kippwinkel zum Detektor gelten. Die k^*_{CaSi} -Faktoren aus diesen Messungen wurden nicht verwendet.

Korn	Anzahl der Messung	Winkel	Mittlere Intensitäten $\pm \sigma$ [$\div 1000$]		k^*_{CaSi} -Faktor
			Ca K	Si K	
1	3	20°	87 \pm 12	20 \pm 2,5	1,22
2	3		76 \pm 1,7	22 \pm 2,0	0,95
3	3		79 \pm 0,4	22 \pm 1,4	0,96
Mittelwert (Nano / 20°):					1,04
Standardabweichung (σ):					0,22
Prozentuale Abweichung:					20,80
4	3	17°	88 \pm 7,0	25 \pm 0,5	0,95
5	3		83 \pm 1,5	24 \pm 1,5	0,96
Mittelwert (Nano / 17°):					0,95
Standardabweichung (σ):					0,08
Prozentuale Abweichung:					8,30
5	3	12°	87 \pm 4,2	26 \pm 1,1	0,92
6	3		105 \pm 5,7	15 \pm 2,0	1,92
Mittelwert (Nano / 12°):					1,42
Standardabweichung (σ):					0,60
Prozentuale Abweichung:					42,10
7	3	8°	103 \pm 1,9	26 \pm 3,1	1,11
1	2		94 \pm 1,9	21 \pm 0,5	1,35
Mittelwert (Nano / 8°):					1,16
Standardabweichung (σ):					0,13
Prozentuale Abweichung:					11,00
8	3	2°	60 \pm 9,0	12 \pm 0,7	1,35
1	3		54 \pm 5,9	14 \pm 2,9	1,10
Mittelwert (Nano / 2°):					1,22
Standardabweichung (σ):					0,22
Prozentuale Abweichung:					17,70

Anhang B1:

Ergebnisse der Temperaturmessungen während der Temperexperimente:

Temperexperiment	mittlere Temperatur [°C]	Standard-abweichung [°C]	maximale Temperatur [°C]	minimale Temperatur [°C]
711010min.01	1099,1	3,0	-	-
711020min.01	1100,1	2,0	-	-
711040min.01	1100,8	0,1	-	-
7110001.01	1102,7	0,2	1103,0	1101,9
7110002.01	1101,9	0,2	1102,3	1101,1
7110003.01	1102,0	0,2	1102,4	1101,0
7110004.01	1101,8	0,2	1102,4	1101,5
7110008.01	1101,5	0,2	1102,1	1101,0
7110012.01	1103,3	0,2	1103,9	1101,1
7110018.51	-	-	-	-
7110024.01	1103,9	0,4	1104,7	1101,8
7110048.01	1103,2	0,1	1103,7	1102,9
7110072.01	1104,1	0,1	1104,6	1103,6
	1103,9	0,3	1104,6	1103,2
	1104,0	0,2	1104,5	1103,4
7110096.01	1104,1	0,2	1104,8	1103,5
	1104,2	0,1	1104,6	1103,5
	1104,3	0,1	1104,7	1103,9
	1104,0	0,1	1104,4	1103,6
	1103,8	0,1	1104,2	1103,4
7110120.01	1101,4	0,2	1102,1	1100,8
	1101,2	0,7	1102,7	1099,4
	1100,9	0,9	1102,2	1098,6
	1100,6	1,1	1102,5	1098,0
7110360.01	1103,3	0,2	1103,9	1102,7
	1105,5	0,2	1106,1	1105,1
	1107,5	0,2	1108,1	1106,8
7110720.01	1100,7	0,4	1101,5	1099,8
	1101,6	0,1	1102,1	1101,0
71101440.01	1102,7	0,1	1103,1	1102,3
	1101,9	0,2	1102,7	1101,4
	1103,0	0,2	1103,7	1102,2
	1102,7	0,2	1103,2	1102,2
71102160.01	1104,1	0,3	1104,9	1103,4
	1104,3	0,3	1104,9	1103,5
	1102,8	0,4	1104,1	1101,9
	1103,5	0,4	1104,2	1102,7
71102160.02	1100,5	0,2	1101,3	1100,0
	1100,6	0,2	1101,1	1100,0
	1099,0	0,2	1099,5	1098,5

Ergebnisse der Temperaturmessungen während der Temperexperimente (Fortsetzung):

Temperexperiment	mittlere Temperatur [°C]	Standard-abweichung [°C]	maximale Temperatur [°C]	minimale Temperatur [°C]
71104320.01	1103,2	0,2	1103,8	1102,5
	1103,5	0,3	1104,1	1102,4
	1102,6	0,3	1103,2	1101,8
	1103,5	0,3	1104,1	1102,8
	1105,1	0,3	1105,9	1103,8
	1104,6	0,2	1105,1	1104,0
	1104,5	0,3	1105,2	1103,7
	1104,8	0,7	1106,1	1103,0
	1106,3	0,2	1106,9	1105,3
	1104,0	0,2	1104,4	1103,3
7120001.01	1203,8	0,2	1204,1	1203,4
7120002.01	1202,5	0,1	1202,9	1202,2
7120003.01	1206,5	0,2	1207,1	1206,1
7120004.01	1202,2	0,2	1202,6	1201,8
7120008.01	1202,6	0,1	-	-
7120012.01	-	-	-	-
7120024.01	-	-	-	-
7120048.01	-	-	-	-
7120072.01	1210,4	0,2	1210,8	1210,0
	1210,8	0,2	1211,3	1210,1
7120096.01	1198,9	0,2	1199,3	1198,4
	1197,9	0,1	1198,4	1197,6
7120120.01	-	-	-	-
7120120.02	1200,8	0,2	1201,2	1200,1
	1200,7	0,2	1201,4	1200,1
7120360.01/ 7120120.01	1207,0	0,2	1207,4	1206,3
	1207,8	0,2	1208,5	1207,2
	1208,9	0,2	1209,5	1208,3
	1209,6	0,2	1210,3	1208,8
	1208,4	0,2	1209,0	1207,3
	1208,2	0,1	1208,8	1207,4
	1208,4	0,1	1208,8	1207,8
	1209,3	0,2	1209,9	1208,5
	1208,9	0,2	1209,7	1208,4
	1209,6	0,1	1210,0	1209,0

Ergebnisse der Temperaturmessungen während der Temperexperimente (Fortsetzung):

Temperexperiment	mittlere Temperatur [°C]	Standard-abweichung [°C]	maximale Temperatur [°C]	minimale Temperatur [°C]
7130001.01	-	-	-	-
7130002.01	1300,0	0,1	1300,4	1299,7
7130003.01	-	-	-	-
7130004.01	1299,0	0,1	1299,3	1298,8
7130012.01	-	-	-	-
7130024.01	1300,0	0,1	1300,7	1299,5
	1299,6	0,1	1300,0	1299,2
7130072.01	1299,4	0,1	1299,9	1299,1
	1298,8	0,2	1299,6	1298,3
	1300,1	0,1	1300,6	1299,8
7130120.01	1301,6	0,2	1302,0	1301,0
	1301,4	0,1	1301,7	1301,1
7130360.01/ 7130720.01	1301,2	0,2	1301,8	1300,1
	1301,8	0,1	1302,4	1301,5
	1302,1	0,2	1302,8	1301,7
	1302,4	0,2	1303,0	1301,9
	1302,7	0,1	1303,2	1302,4
	1303,1	0,2	1303,8	1302,4
	1303,4	0,1	1303,9	1303,0
	1303,6	0,2	1304,1	1303,0
	1303,4	0,2	1304,0	1302,9
	1299,9	0,3	1300,5	1299,2
	1300,5	0,5	1301,7	1299,6
	1300,9	0,5	1302,0	1300,0
	1300,6	0,2	1301,7	1300,1
	1301,8	0,2	1302,4	1301,3