

2023年度（令和5年度）

大学院工学研究科修士課程

材料工学専攻入学資格試験 問題冊子

材料基礎学A

120 点満点

9 : 30 ~ 11 : 30

注 意 事 項

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに6ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

受験番号	※
氏名	※

## 材料基礎学 A

## [問題 1]

水溶液系の化学熱力学および電気化学に関する《文章A》と《文章B》を読み、問に答えよ。水溶液中の溶存種の活量係数はすべて1と考えてよい。温度はすべて298 Kとし、必要なら表1にまとめる熱力学データ、ならびに以下の諸値を使え。

$$\text{気体定数 } R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Faraday 定数 } F = 96.49 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\log_e 10 = 2.303$$

$$\text{水の自己プロトリス定数 } K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

表1 熱力学データ (温度 298 K)

化学種	状態	標準化学ポテンシャル / kJ mol <sup>-1</sup>
F <sup>-</sup>	aq.	-278.8
HCl	aq.	-131.3
Cl <sup>-</sup>	aq.	-131.3
Na <sup>+</sup>	aq.	-261.9
H <sub>2</sub> O	liq.	-237.2

aq. : 水溶液中の溶存化学種 liq. : 液体

《文章A》 水溶液系には種々の Bronsted 酸があるが、その強さは物質によって異なる。水溶液においてフッ化水素 HF は  として振る舞い、その酸解離定数  $K_a$  は  $10^{-3.20}$  (温度 298 K) とする。ここから、温度 298 K における溶存種 HF(aq.) の標準化学ポテンシャルは  kJ mol<sup>-1</sup> と計算され、この値はフッ化物イオン F<sup>-</sup>(aq.) の標準化学ポテンシャル (表1) と異なっている。一方、塩化水素 HCl は水溶液において  として振る舞い、水溶液系の化学熱力学では HCl(aq.) と Cl<sup>-</sup>(aq.) の標準化学ポテンシャルは同じ値として扱われる (表1)。このことは、平衡反応  $\text{HCl(aq.)} = \text{H}^{\text{+}}(\text{aq.}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq.})$  の標準ギブズエネルギー変化が  kJ mol<sup>-1</sup>、 $K_a$  が  であることと同義である。塩化ナトリウム NaCl のような強電解質も、塩化水素と同様の熱力学的な取り扱いがされている。平衡反応  $\text{NaCl(aq.)} = \text{Na}^{\text{+}}(\text{aq.}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq.})$  の標準ギブズエネルギー変化は  kJ mol<sup>-1</sup> であり、その平衡定数  $K$  は  となる。したがって、水溶液系の NaCl(aq.) の標準化学ポテンシャルとして便覧に所載の値は、温度 298 K において  kJ mol<sup>-1</sup> となっている。

塩化水素のような  の水溶液の酸性度は一般に、生じる H<sup>+</sup>(aq.) の活量で決まることになる。したがって、塩化水素という物質に固有の酸の強さを識別することはできない。この現象を  効果とよぶ。このとき、溶媒の水 H<sub>2</sub>O は  として作用している。これに対し、 を含む水溶液の酸性度すなわち pH (水素イオン指数) は、その  $K_a$  を反映したものとなる。pH の計測には一般に、複数の pH 標準液を使ってあらかじめ校正したガラス電極が使われるが、(a)フッ化水素酸\*やフッ化物イオンを含む水溶液の pH 計

## 材料基礎学 A

測には向かない。このようなときは、(b)主変数図を使った図解法によって pH を推定するとよい。

\*フッ化水素酸： フッ化水素の水溶液。 フッ酸とも呼ばれる。

問 1 空欄  ,  ,  に以下の語群の中から適当な語を選んで入れよ。

強酸 弱酸 強塩基 弱塩基 酸性塩 塩基性塩

問 2 空欄  ,  ,  ,  に適当な数値を入れよ。ただし、 と  については小数第 1 位まで計算せよ。

問 3 空欄  に適当な語を入れよ。

問 4 下線部 (a) について、ガラス電極が pH 計測に適さない理由を述べよ。

問 5 下線部 (b) について、横軸に pH、縦軸に溶存化学種 X のモル濃度  $[X]$  の対数値をとった主変数図を描き ( $X = \text{HF}, \text{F}^-, \text{H}^+, \text{OH}^-$ )、これを使って濃度  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  のフッ化ナトリウム NaF 水溶液の pH を考える。

(1) 解答用紙のグラフに、システムポイントならびに各化学種の濃度  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{HF}]$ ,  $[\text{F}^-]$  を表す線を描き加えて分析濃度  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  に対する HF-F<sup>-</sup> 系の主変数図を完成させよ。直線部分の描画には定規を使い、曲線部分はフリーハンドで丁寧に描くこと。

(2) フッ化ナトリウムを純水に溶解させた場合のプロトン均衡式を書け。

(3) 主変数図から濃度  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  のフッ化ナトリウム水溶液の pH を読み取り、小数第一位まで答えよ。その際、(2) で得たプロトン均衡式をもとにどのような観点で pH を読み取ったか書け。

《文章 B》 鉄は酸性領域において単体の Fe (酸化数 0) に加え、電極電位に応じて  $\text{Fe}^{2+}$  (酸化数 2) と  $\text{Fe}^{3+}$  (酸化数 3) の溶存状態を取り得る。このように、水溶液において単一の元素が複数の酸化数を取り得ることはよくある。なかでも、バナジウムは多くの酸化数を安定に取り得ることが知られる元素で、酸性領域では単体 V に加えて  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  の状態が知られている。こういった複数の酸化状態の相互の関係を酸化-還元対の標準電極電位とあわせて図示しておくことは、当該元素の化学を理解する上で便利である。これを実現したのが Latimer の電位図であり、酸性水溶液 (pH=0) のバナジウム種については図 1 のようになる。例えば、酸化-還元対  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  を含む半電池反応



材料基礎学 A

の標準電極電位は +1.00 V vs. SHE, 酸化-還元対  $V^{3+}/V^{2+}$  を含む半電池反応



の標準電極電位は -0.26 V vs. SHE である. また, (c) 互いに隣接しない酸化数同士の標準電極電位をここから算出することもできる.

バナジウムの4つの酸化状態 (酸化数 +2 から +5) をうまく活用した実用蓄電池として, バナジウムレドックスフロー電池がある. ここでは2つの酸化-還元対 ( $VO_2^+/VO^{2+}$  対と  $V^{3+}/V^{2+}$  対) をそれぞれ含む電解液を適切なセパレータ (液絡) で仕切り, 電池を構成している. すなわち, 電池の全反応は式 (1) と式 (2) を組み合わせたものとなる.

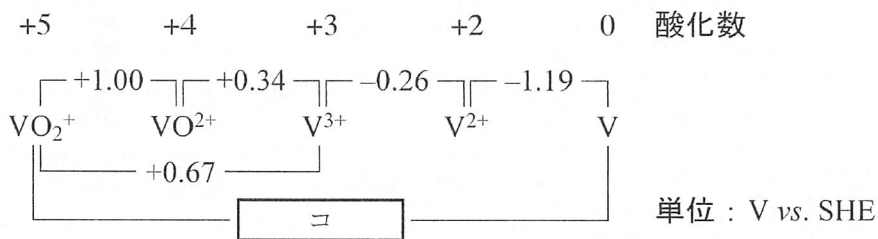


図 1

問 6 空欄  に入る反応式 (半電池式) を答えよ.

問 7 下線部 (c) について, 図 1 の空欄  の電極電位を小数第 2 位までの数値で答えよ.

問 8 バナジウムレドックスフロー電池について

(1) 電池起電力  $emf$  が正の値となるように電池式を書け. 両端の電極は Pt とし, セパレータは二重縦線で表現せよ.

(2) 標準起電力  $emf^\circ$  ならびに全反応の標準ギブズエネルギー変化を小数第 2 位まで算出せよ.

以上



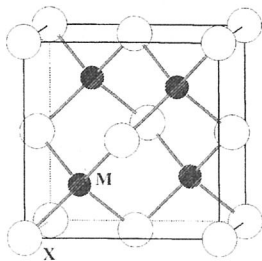
材料基礎学 A

[問題 2]

以下の文章は、陽イオン $M^{Z+}$ および陰イオン $X^{Z-}$  ( $Z$  は正の整数) からなるイオン性化合物  $MX$  の結晶構造について考察したものである。文章を読み設問に答えよ。

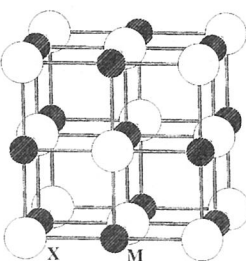
図は、イオン性化合物  $MX$  の代表的な結晶構造である閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造である。結晶系はすべて立方晶系であり、原子の分率座標はそれぞれの結晶構造の右側に示している。閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造における  $M$  原子の配位数はそれぞれ 、、、第2近接原子 ( $M$  原子の最近接  $M$  原子) の数はそれぞれ 、、 である。また、閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造のブラベー格子はそれぞれ 、、 であり、 $M$  原子と  $X$  原子のサイトを同一の原子が占有した場合、それぞれ、 構造、 構造、 構造と等価である。 $M$  原子と隣接する  $X$  原子から構成される配位多面体は、閃亜鉛鉱型構造では<sup>(a)</sup>{点共有・辺共有・面共有}、岩塩型構造では<sup>(b)</sup>{点共有・辺共有・面共有}でつながっている。

閃亜鉛鉱型構造



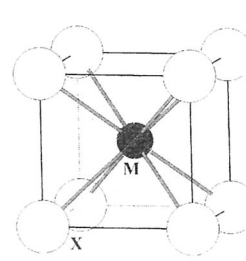
分率座標  
 $X: [0, 0, 0]$   
 $X: [0, 1/2, 1/2]$   
 $X: [1/2, 0, 1/2]$   
 $X: [1/2, 1/2, 0]$   
 $M: [1/4, 1/4, 1/4]$   
 $M: [1/4, 3/4, 3/4]$   
 $M: [3/4, 1/4, 3/4]$   
 $M: [3/4, 3/4, 1/4]$

岩塩型構造



分率座標  
 $X: [0, 0, 0]$   
 $X: [0, 1/2, 1/2]$   
 $X: [1/2, 0, 1/2]$   
 $X: [1/2, 1/2, 0]$   
 $M: [0, 0, 1/2]$   
 $M: [0, 1/2, 0]$   
 $M: [1/2, 0, 0]$   
 $M: [1/2, 1/2, 1/2]$

塩化セシウム型構造



分率座標  
 $X: [0, 0, 0]$   
 $M: [1/2, 1/2, 1/2]$

図 閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造の単位格子と原子の分率座標。

理想的なイオン性化合物における結晶構造の安定性は、静電相互作用に基づいたイオン半径比則により定性的に説明することができる。イオンを剛体球として考え、互いに隣接する  $M^{Z+}$  イオンと  $X^{Z-}$  イオンは常に接触しているという条件のもとで、化合物が存在しうる  $M^{Z+}$  イオンの大きさの下限を与える。  $M^{Z+}$  イオンと  $X^{Z-}$  イオンのイオン半径を  $r_M$  および  $r_X$  とし

## 材料基礎学 A

たとき、閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造において、イオン半径比  $r_M/r_X$  がそれぞれ 、、 となるとき、 $X^{Z-}$  イオン同士は接触する。よって、そのイオン半径比以下となる  $M^{Z+}$  イオンが陽イオンサイトを占有する場合、 $X^{Z-}$  イオンの占有する空間が重なり、 $X^{Z-}$  イオン同士の反発により結晶構造は不安定化する。このようなイオン半径比則の帰結として、小さな  $M^{Z+}$  イオンにより構成される化合物では、配位数の<sup>(7)</sup>{大きな・小さな}結晶構造をとることが許されない。

イオン半径比則は、結晶構造の傾向を定性的に説明するものの、定量的な予測には十分でない。そこで、以下のようなイオン性化合物  $MX$  における単純な相互作用モデルを考え、結晶構造の安定性を考察する。まず、距離が  $r$  離れた陽イオン  $M^{Z+}$  と陰イオン  $X^{Z-}$  の間における静電的なポテンシャルエネルギーを

$$V = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

により与える。ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $e$  は電気素量である。また、陽イオン間、もしくは陰イオン間の静電的なポテンシャルエネルギーは、式(1)の符号を反転させた式により与えられる。結晶内に働くすべてのイオン間の静電相互作用を考えると、静電的なポテンシャルエネルギーの総和  $V_{\text{coul}}$  は、 $MX$  二原子あたり

$$V_{\text{coul}} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} C \quad (2)$$

により表される。ここで、 $C$  はマーデルング定数、 $R$  は最近接イオン間距離である。マーデルング定数はイオンの幾何学的配列のみによって決まり、閃亜鉛鉱型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造においては、それぞれ 1.638, 1.748, 1.763 である。また、上述のイオン半径比則と同様に、イオン同士が接近したときには反発力が作用する。ここでは、 $MX$  二原子あたりの反発ポテンシャルエネルギーを指数関数の表式

$$V_{\text{rep}} = B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad \rho: \text{定数} \quad (3)$$

により近似する。最終的に、 $MX$  二原子あたりのポテンシャルエネルギーを  $V_{\text{total}} = V_{\text{coul}} + V_{\text{rep}}$  とした場合、平衡原子間距離  $R_e$  を用いて、 $B =$   と表すことができ、平衡原

## 材料基礎学 A

子間距離 $R_e$ におけるポテンシャルエネルギー $V_{\text{total}}$ は、 (チ)  となる。

このようなポテンシャルエネルギーの表式を用いて、BeO と MgO の結晶構造を予想する。ここで、最近接の陽イオンと陰イオンは接触しており、平衡原子間距離 $R_e$ を陽イオンと陰イオンのイオン半径の和であると考え、 $e^2/(4\pi\epsilon_0) = 14.4 [\text{eV} \text{ \AA}]$ とすると、BeO における閃亜鉛型構造および岩塩型構造のポテンシャルエネルギー $V_{\text{total}}$ は、それぞれ (ツ)  eVおよび-44.1 eVとなり、<sup>(エ)</sup>{閃亜鉛型・岩塩型}構造が安定であると予想される。また、MgO では、閃亜鉛型構造、岩塩型構造、塩化セシウム型構造におけるポテンシャルエネルギー $V_{\text{total}}$ は、それぞれ-39.4 eV、 (テ)  eV、 (ト)  eVとなり、<sup>(オ)</sup>{閃亜鉛型・岩塩型・塩化セシウム型}構造が安定であると予想される。なお、 $\text{O}^{2-}$ イオン、 $\text{Be}^{2+}$ イオン、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンのイオン半径および定数 $\rho$ は、以下で与えられる。

$$\text{O}^{2-}: 1.26 \text{ \AA}$$

$$\text{Be}^{2+}: 0.41 \text{ \AA} (4 \text{ 配位}), 0.59 \text{ \AA} (6 \text{ 配位})$$

$$\text{Mg}^{2+}: 0.71 \text{ \AA} (4 \text{ 配位}), 0.86 \text{ \AA} (6 \text{ 配位}), 1.03 \text{ \AA} (8 \text{ 配位})$$

$$\rho: 0.350 \text{ \AA}$$

- 問1  (ア)  ~  (ト)  を適切な単語、数値および式で埋めよ。  
 (ス)  ~  (ソ)  に関しては、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ とし、有効数字3桁で答えよ。  
 (ツ)  ~  (ト)  に関しては、有効数字3桁で答えよ。

問2 (あ) ~ (お) に関して、選択肢から適切なものを丸で囲め。

問3 下線部に関連し、陽イオン $\text{M}^{Z+}$ と陰イオン $\text{X}^{Z-}$ が岩塩型構造の{100}面のように並んだ二次元正方構造において、第5近接原子まで考慮し、マーデルング定数を計算せよ。  
 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 、 $\sqrt{5} = 2.236$ とし、有効数字3桁で答えよ。

2023年度（令和5年度）

大学院工学研究科修士課程

材料工学専攻入学資格試験 問題冊子

材料基礎学B

180 点満点

13 : 00 ~ 16 : 00

注 意 事 項

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに 12 ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

受験番号	※
氏名	※

## 材料基礎学 B

## 【問題 1】

障壁が無限に高い井戸型ポテンシャル下での電子状態を考察した以下の文章を読んで、問に答えよ。

1次元運動する電子の時間に依存しない波動関数  $\psi(x)$  は、運動量演算子を  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ 、ポテンシャルを  $V(x)$ 、電子の質量を  $m$  とすると、次の Schrödinger 方程式で記述される：

$$\boxed{\text{あ}} \psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

ただし  $E$  はエネルギー固有値、 $x$  は位置、 $i$  は虚数単位、 $\hbar = h/2\pi$  で  $h$  はプランク定数である。今、 $V(x)$  が次式のように  $\alpha$  を正の実定数として障壁が無限に高い、幅が  $2\alpha$  の井戸型で与えられる場合を考える：

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < -\alpha, x > \alpha) \quad : \text{井戸の外側} \\ 0 & (-\alpha \leq x \leq \alpha) \quad : \text{井戸の内側} \end{cases} \quad (2)$$

すなわち、井戸の外側の領域では電子は存在できず、 $\psi(x) = 0$  となるので、以降は井戸の内側の電子の振る舞いのみを考える。このとき、(1) 式の  $\psi(x)$  の一般解は  $A$  および  $B$  を任意の定数として

$$\psi(x) = A \cdot \exp(\boxed{\text{い}}) + B \cdot \exp(\boxed{\text{う}}) \quad (3)$$

と書ける。波動関数が  $x = \alpha$  および  $x = -\alpha$  で連続であるという境界条件

$$\psi(\alpha) = \psi(-\alpha) = \boxed{\text{え}} \quad (4)$$

と (3) 式、ならびに  $A$  と  $B$  が同時にはゼロにならないという条件より、エネルギー固有値は  $N$  を正の整数として

$$E = \boxed{\text{お}} \quad (5)$$

と表され、離散的な値をとることが分かる。さらに、波動関数は規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (6)$$

## 材料基礎学 B

を満たす必要がある。したがって (5) 式で  $N=1$  の場合、すなわちエネルギー最低状態  $E = E_1$  に対応する波動関数として

$$\psi(x) = \boxed{\text{か}} \quad (7)$$

が得られる。

次に、(7) 式の波動関数が位置  $x$  と運動量  $p$  に関する不確定性関係

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (8)$$

を満たすことを実際に確認してみよう。ただし、 $\Delta x$  および  $\Delta p$  はそれぞれ、 $x$  と  $p$  に関する測定誤差である。観測できる物理量  $M$  の測定誤差  $\Delta M$  は、 $\langle \quad \rangle$  を平均操作として

$$\Delta M = \sqrt{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2} \quad (9)$$

で与えられ、 $M$  に対応する演算子を  $\hat{M}$ 、 $\psi(x)$  の複素共役を  $\psi^*(x)$  とすれば平均操作は

$$\langle M \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{M} \psi(x) dx \quad (10)$$

で与えられる。以上から、位置の平均と二乗平均としてそれぞれ

$$\langle x \rangle = \boxed{\text{き}} \quad (11)$$

$$\langle x^2 \rangle = \boxed{\text{く}}$$

が得られ、運動量の平均と二乗平均としてそれぞれ

$$\langle p \rangle = \boxed{\text{け}} \quad (12)$$

$$\langle p^2 \rangle = \boxed{\text{こ}}$$

が得られるため、

$$\Delta x \cdot \Delta p = \boxed{\text{さ}} \cdot \hbar > \frac{1}{2} \hbar \quad (13)$$

となり、位置の測定誤差  $\Delta x$  と運動量の測定誤差  $\Delta p$  の積は井戸の幅に依存せず、確かに不確定性関係を満たすことが分かる。

## 材料基礎学 B

また、エネルギーと運動量の関係

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (14)$$

に基づいてエネルギーの測定誤差  $\Delta E$  が決まるとすると、 $\Delta E$  は (5) 式から得られる最低エネルギー  $E_1$  の  倍になっていることが分かる。

問 1 空欄  を  $\hat{p}$ 、 $m$ 、 $V(x)$  の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 2 空欄 、 を  $m$ 、 $E$ 、 $\hbar$ 、 $x$  の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 3 空欄  ~  を数値または  $N$ 、 $\hbar$ 、 $m$ 、 $\alpha$ 、 $x$  の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 4 空欄  ~  を数値または  $\hbar$ 、 $m$ 、 $\alpha$  の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 5 空欄  を適当な数値で埋めよ。

[参考資料] 必要に応じて以下を用いて良い。

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 x dx = \frac{\pi}{2}$$

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} x^2 \cos^2 x dx = \frac{\pi}{24} (\pi^2 - 6)$$



材料基礎学B

[問題2]

単一元素からなる結晶中において原子半径の異なる溶質原子が存在すると溶質原子の周囲に局所的なひずみ場 (ミスフィットひずみ) が生じる. このため転位が溶質原子のすぐ近くをすべり運動する際には, このひずみ場との相互作用により転位をすべり運動させるのに余分な力が必要となる. 等方弾性体結晶 (剛性率  $\mu$ , ポアソン比  $\nu$ ) 中の直線転位と溶質原子の相互作用に関する以下の問いに答えよ. ただしベクトル  $\vec{b}$  の大きさは  $b$  とする.

問1. 刃状転位と侵入型溶質原子の相互作用に関する以下の<文章>中の選択肢(ア)~(オ)について, 解答欄の正しいものに○をつけよ.

<文章>

図1に示す刃状転位の周囲では, 転位のない状態と比較すると, すべり面の上半分の結晶は (ア){ 膨張, 圧縮 }, 下半分の結晶は (イ){ 膨張, 圧縮 }された状態にある. この結晶内部に侵入型溶質原子が含まれている場合, その溶質原子が刃状転位の (ウ){ 上側, 下側 }に来れば刃状転位周囲のひずみが緩和されることになる. また, すべり面の上側の結晶に存在している侵入型溶質原子に対して刃状転位が近づく際には弾性ひずみエネルギーが (エ){ 増加, 減少 }するので, 刃状転位は溶質原子から (オ){ 引力, 斥力 }を受けることになる.

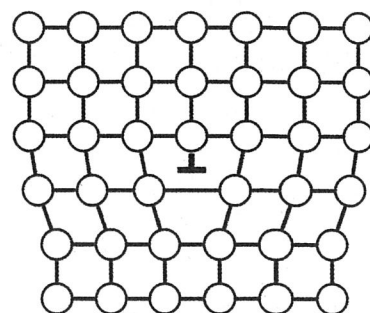


図1

問2. 結晶を構成する原子 (溶媒原子, 原子半径  $r_0$ ) の一つが溶質原子 (原子半径  $r_1$ ) で置換された場合における直線転位と溶質原子間の弾性相互作用に関する以下の問いに答えよ. 簡単のため, 溶質原子を球形状の等方弾性体 (剛性率とポアソン比は  $\mu, \nu$  (溶媒のものと同じ))とする.

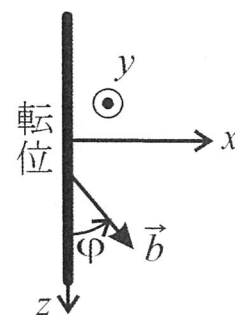


図2

- ①  $(x, y, z)$  直交座標系の  $z$  軸上にあるバーガースベクトル  $\vec{b}$  の直線転位 (すべり面:  $zx$  面, 転位線方向を表すラインベクトル  $\vec{\xi}$  とバーガースベクトル  $\vec{b}$  のなす角度:  $\phi$ , 図2参照) の周囲の応力場のテンソルの各成分を  $x, y, z, b, \mu, \nu, \phi$  のうち必要なものを用いて表せ. ただし,  $(x, y, z)$  直交座標系の  $zx$  面をすべり面として  $z$  軸上にあるバーガースベクトル  $\vec{b}$  の刃状転位

材料基礎学B

およびらせん転位の周囲の応力場はそれぞれ以下のように表される。

[刃状転位]

$$\sigma_{xx}^e = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_{yy}^e = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{zz}^e = -\frac{\mu\nu b}{\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2 + y^2}, \quad \sigma_{xy}^e = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{yz}^e = \sigma_{zx}^e = 0$$

[らせん転位]

$$\sigma_{yz}^s = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}, \quad \sigma_{zx}^s = -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2},$$

$$\sigma_{xx}^s = \sigma_{yy}^s = \sigma_{zz}^s = \sigma_{xy}^s = 0$$

② ①の直線転位のまわりの応力場の静水圧成分  $p$  を  $x, y, z, b, \mu, \nu, \varphi$  のうち必要なものを用いて表せ。ただし  $p$  の符号は圧縮を正とする。

③ 転位と置換型溶質原子間の弾性相互作用エネルギーは、転位の応力場と溶媒原子の一つを溶質原子により置換した際に生じるひずみ場との相互作用として、あるいは、転位の応力場の中で溶媒原子の一つを溶質原子で置き換える仕事、すなわち図3に示すように弾性体中の半径  $r_0$  の球の半径を  $r_1$  まで変えるときの仕事に等しいとして求めることができる。これらを参考に図4の位置関係にある①の直線転位 ( $(x, y, z)$  直交座標系の  $z$  軸上に存在) と置換型溶質原子 (中心の座標:  $(x_1, y_1, 0)$ ) の間の弾性相互作用エネルギーを求めよ。

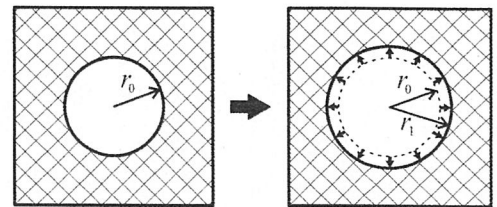


図3

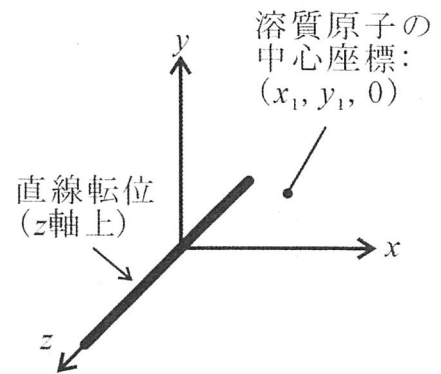


図4

めよ。ただし置換型溶質原子の大きさ程度では、転位の周囲の応力場の変化が無視できるとする。また、 $r_1$  と  $r_0$  の差は十分に小さいとし、解答の際には溶媒原子と溶質原子の大きさの差を表すパラメータ  $\varepsilon = (r_1 - r_0) / r_0$  と、 $x_1, y_1, b, r_0, \mu, \nu, \varphi$  のうち必要なものを用い、解答用紙には導出過程も記すこと。

材料基礎学B

- ④ ①の直線転位が、そのすべり面上方の $y=h$  ( $h>0$ ) の位置にある置換型溶質原子との弾性相互作用により置換型溶質原子から受ける $x$ 方向の力を考える。この $x$ 方向力が最大となる $\varphi$ と $x_1$ の条件、ならびにその条件における力の大きさを求めよ。ただし $r_1>r_0$ とする。なお、力の大きさの解答には $h, b, \varepsilon, r_0, \mu, \nu$ のうち必要なものを用い、解答用紙には導出過程も記すこと。
- ⑤ ①の直線転位が刃状転位である場合とらせん転位である場合のそれぞれについて、 $r_1>r_0$ の置換型溶質原子が安定となる配置を、③、④の結果を参考に弾性相互作用の観点からできるだけ詳しく説明せよ。

## 材料基礎学 B

## [問題 3]

熱力学から導かれる相律および多元系の合金状態図に関する《文章 I》～《文章 IV》を読み、問に答えよ。以下、 $T$ は絶対温度、 $R$ は気体定数とする。

《文章 I》系の自由度  $f$  は、平衡相の種類や数に影響を与えることなく独立に変化させ得る示強変数の数として定義される。いま、 $n$  種類の相が平衡する  $m$  成分系を考える。まず、各相に対して、それぞれ、温度、圧力、各成分の化学ポテンシャルが与えられることから、この系の示強変数の全数は  である。熱平衡、力学平衡、化学平衡を考えると、温度、圧力、各成分の化学ポテンシャルの間には、全部で  個の等式が成立する。また、各相において Gibbs-Duhem の式を考えれば、さらに  個の等式が成り立つ。したがって、独立な示強変数の数 (自由度  $f$ ) は  となる。例えば、一定圧力下における二成分系では三相平衡時の自由度は  となり、平衡状態図には不変系反応として現れる。

問 1 空欄  ～  を適切な数式または数値で埋めよ。

材料基礎学 B

《文章Ⅱ》 図1は、固相・液相ともに正則溶体モデルが成立する A-B 二成分系における一定圧力下の平衡状態図である。まず、低温領域における固溶体の相分離挙動について考察する。純物質 A および B に対する固相 1 モルあたりのギブズエネルギーをそれぞれ  $G_A^{(S)}$ 、 $G_B^{(S)}$ 、成分 B の組成 (モル分率)  $x$  に依存する 1 モルあたりの混合によるギブズエネルギー変化を  $\Delta G_m(x)$  とすると、これらを用いて組成  $x$  における固溶体 1 モルあたりのギブズエネルギー  $G^{(S)}(x)$  は、

$$G^{(S)}(x) = \boxed{\text{カ}},$$

と表される。また、固溶体の相互作用パラメータを  $\Omega^{(S)}$  とすると、1 モルあたりの混合によるエンタルピー変化  $\Delta H_m(x)$ 、エントロピー変化  $\Delta S_m(x)$  は、それぞれ、

$$\Delta H_m(x) = \boxed{\text{キ}}, \quad \Delta S_m(x) = \boxed{\text{ク}},$$

となる。固溶体が二相分離する条件では自由度が 0 ではないことから、平衡する  $S_1$  相と  $S_2$  相の組成は温度に依存する。一方、固溶度線の極大点における組成  $x$  は  $x=0.5$ 、その温度  $T_1$  は  $T_1 = \boxed{\text{ケ}}$  となり、固溶度線の極大点の組成と温度は一意に決まる。

また、二相分離した固溶体 ( $S_1$  相および  $S_2$  相) の組成は、図 2 に示すように  $G^{(S)}(x)$  における共通接線の接点組成に対応するが、(a)この接点組成は  $\Delta G_m(x)$  における共通接線の接点組成と一致する。 この関係を用いると、A に対する B の固溶度  $\delta$  (= B に対する A の固溶度) は、

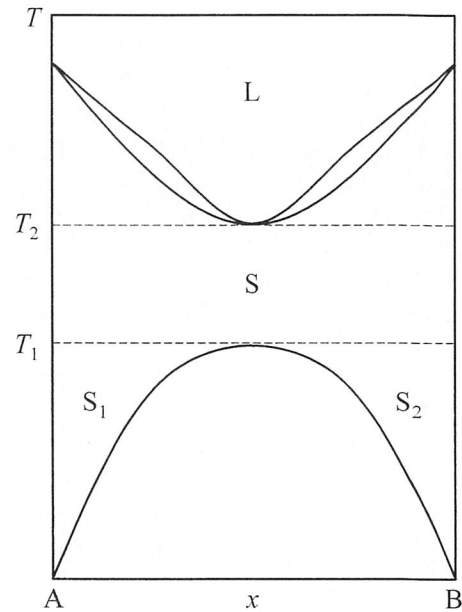


図 1

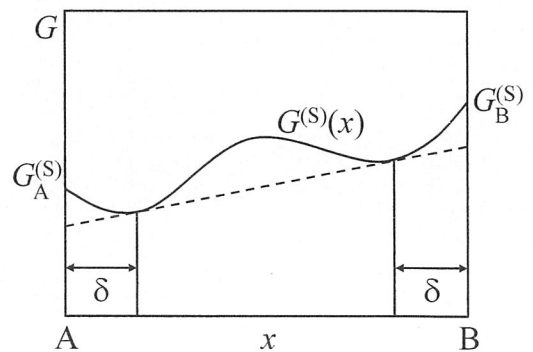


図 2

## 材料基礎学 B

$\Omega^{(S)}$ ,  $R$ ,  $T$ を用いて  $\delta = \exp(\quad \text{コ} \quad)$  となる. なお, ここでは  $T \ll T_1$  であり,  $\delta \ll 1$  と近似できるものとする.

一方, 高温領域における固液平衡について, 本状態図では液相線と固相線が極小点で接する  $\quad \text{サ} \quad$  型であり, この極小点の組成と温度  $T_2$  も一意に決まる. 液相線と固相線が極小点で接するための条件は固相と液相のギブズエネルギー曲線の曲率によって決まり, 相互作用パラメータ  $\Omega^{(S)}$ ,  $\Omega^{(L)}$ を用いて  $\quad \text{シ} \quad$  となる. ここで,  $\Omega^{(L)}$ は液相の相互作用パラメータである.

問2 空欄  $\quad \text{カ} \quad$  ~  $\quad \text{シ} \quad$  を適切な数式または語句で埋めよ.

問3 下線(あ)について,  $G^{(S)}(x)$ と  $\Delta G_m(x)$ の共通接線の接点組成が一致することを示せ.

《文章 III》 図3は, 一定圧力下における A-B-C 三成分系平衡状態図であり, 温度範囲  $T_a \sim T_g$  で現れる三相三角形の頂点の軌跡を Gibbs 三角形に描いている. また, Gibbs 三角形の各辺の外側には, 一定圧力下における A-B, B-C, C-A 二成分系平衡状態図が描かれている.

黒丸で示された組成  $p$  の液相 (L) を十分にゆっくり冷却すると, まず  $\quad \text{ス} \quad$  相の析出が始まり, 次いで  $\quad \text{セ} \quad$  相と  $\quad \text{ソ} \quad$  相が同時に析出する反応が起こる. このとき, 系の自由度は  $\quad \text{タ} \quad$  であり, 冷却にともなって各相の組成や相の分率は変化する. そして, 温度  $\quad \text{チ} \quad$  と温度  $\quad \text{ツ} \quad$  の間にある不変系反応温度まで冷却されると  $\quad \text{テ} \quad$  反応が起こる. 一方, (い)白丸で示された組成  $q$  の液相を冷却すると, 初晶として  $\quad \text{ト} \quad$  相が生成する.

材料基礎学 B

問 4 空欄  ~  を適切な語句あるいは数値で埋めよ。ただし、温度範囲を指定する際は、 $T_a \sim T_g$  の中で最も範囲が狭くなる温度を選択すること。

問 5 下線(い)について、初晶が生成した後も十分にゆっくり冷却するとき、温度  $T_g$  までに起こる相変態を順に示せ。例)  $\alpha + \beta \rightarrow \chi + \delta \rightarrow \varepsilon + \phi + \gamma \rightarrow \eta + \iota \rightarrow \varphi + \kappa$

問 6 温度  $T (T_f < T < T_e)$  における等温断面図を模式的に描け。ただし、Gibbs 三角形内に描かれた三相三角形の頂点の軌跡と矛盾しないよう注意すること。また、平衡相が異なる領域の境界線について、直線の場合は直線で、曲線が許される場合は曲線で明確に区別して描け。

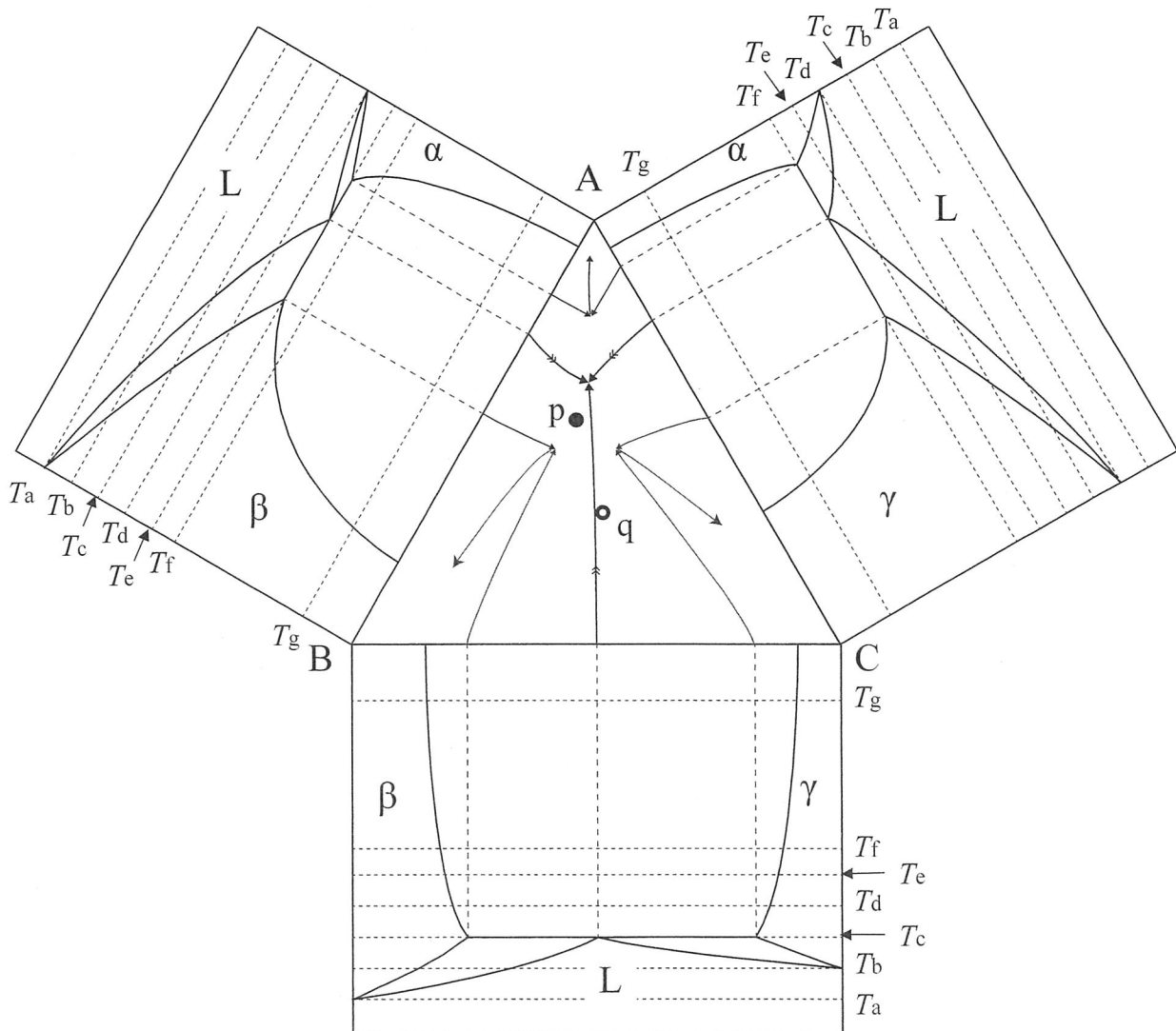


図 3



## 材料基礎学 B

《文章 IV》 《文章 II》および《文章 III》では一定圧力下における二元系および三元系平衡状態図を考えたが、圧力  $P$  も示強変数であり、温度  $T$  - 組成  $x$  の平衡状態図と同様に、圧力  $P$  - 組成  $x$  の平衡状態図を描くこともできる。図 4(a)は、温度  $T$ 、圧力  $P$ 、組成  $x$  を変数とした A-B 二成分系の全率可溶型平衡状態図であり、この系には固相 (S)、液相 (L)、気相 (G) のみが存在する。成分 B の組成 (モル分率) を  $x$  とし、圧力、温度、組成の組み合わせを  $(P, T, x)$  で表す。直方体の 6 つの面上には、A および B の単一成分系に対応する  $P$ - $T$  図、温度  $T_0$  および  $T_7$  における  $P$ - $x$  図、圧力  $P_0$  および  $P_1$  における  $T$ - $x$  図が描かれ、相平衡関係を示す固相線、液相線、気相線が示されている。なお、温度  $T_0$  および  $T_7$  の  $P$ - $x$  図は全範囲に亘って単相領域であり、固相線、液相線、気相線は現れない。(5)点  $(P_A, T_A, 0)$  および点  $(P_B, T_B, 1)$  を結ぶ細線は、“液相と平衡する固相面” および “気相と平衡する固相面” の境界である<sup>(注)</sup>。同様に、液相面および気相面においても点  $(P_A, T_A, 0)$  と点  $(P_B, T_B, 1)$  を結ぶ境界線が存在する (図には未記載)。なお、平衡状態図中に示した圧力および温度の大小関係は、以下に示す通りである。

$$P_0 < P_B < P_A < P_1, \quad T_0 < T_1 < T_2 < T_A < T_3 < T_B < T_4 < T_5 < T_6 < T_7$$

図 4(b)は圧力  $P_M$  ( $P_B < P_M < P_A$ ) における平衡状態図であり、不変系反応が存在している。なお、この不変系反応における固相、液相、気相の組成は、それぞれ、下線(う)で述べた固相面、液相面、気相面に現れる境界線の切片に対応する。

(注) “液相と平衡する固相面” は “固相単相領域と固液二相共存領域の境界面” を意味する。

同様に、“気相と平衡する固相面” は “固相単相領域と固気二相共存領域の境界面” を意味する。

問 7 下線(う)について、固相面、液相面、気相面に現れる境界線を相律および自由度の観点から説明せよ。

材料基礎学 B

問8 図4(c)に示した温度  $T_L$  ( $T_2 < T_L < T_A$ ),  $T_M$  ( $T_3 < T_M < T_B$ ),  $T_H$  ( $T_4 < T_H < T_5$ ) において、  
 圧力  $P$  - 組成  $x$  の平衡状態図を描け。

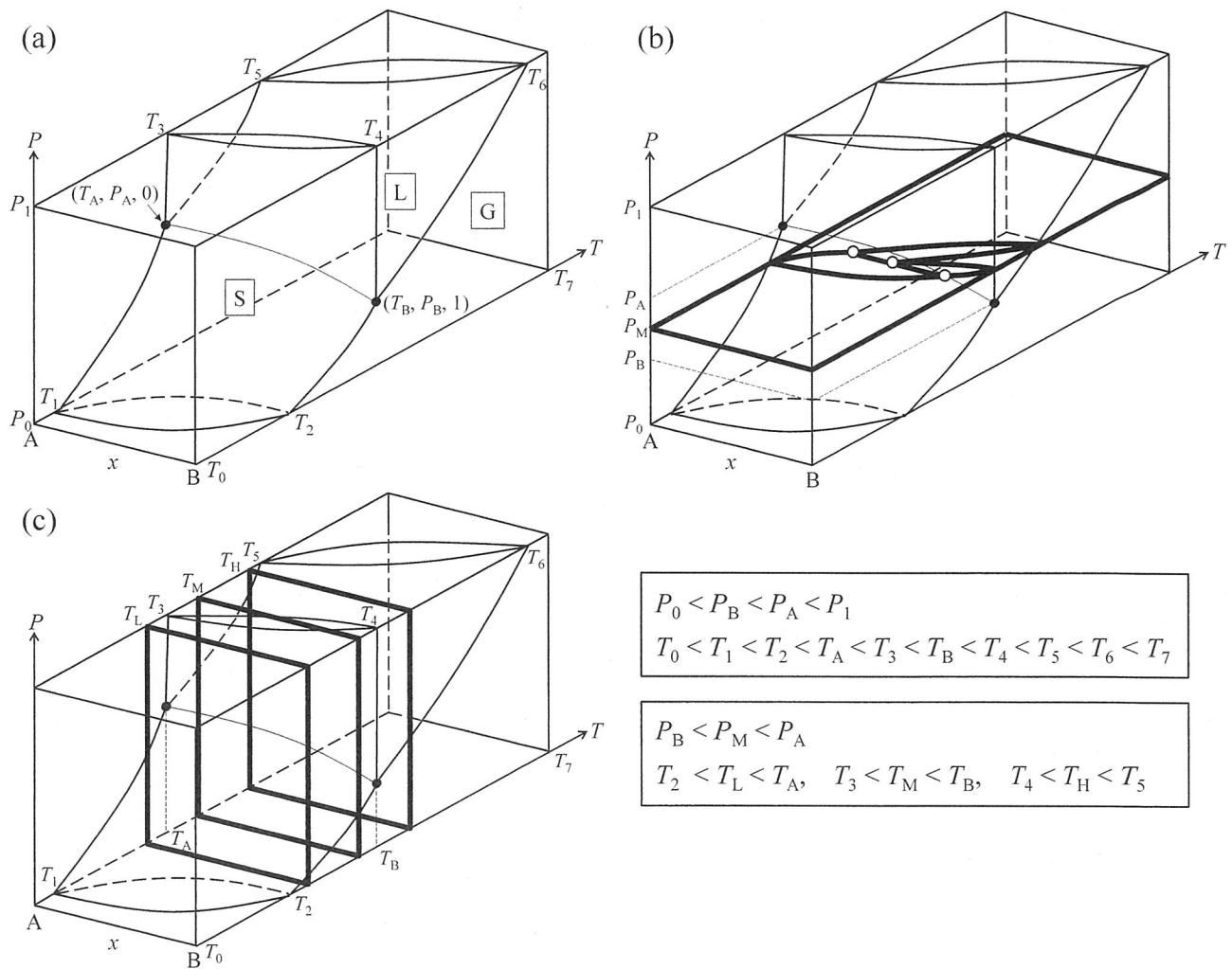


図4

2023年度（令和5年度）

大学院工学研究科修士課程

材料工学専攻入学資格試験 問題冊子

工業数学

100点満点

9:30 ~ 11:00

注意事項

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに5ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

受験番号	※
氏名	※

## 工業数学

## [問題 1]

関数  $f(x)$  のフーリエ変換  $F(k) = \mathcal{F}[f(x)]$  とその逆変換  $\mathcal{F}^{-1}[F(k)]$  を以下のように定義する。以下の問に答えよ。導出過程も併せて示すこと。なお、 $a, b$  は  $a \neq b$  である正の実数、 $i$  は虚数単位とする。

$$F(k) = \mathcal{F}[f(x)] \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-ikx} dx$$

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k)e^{ikx} dk$$

問 1 関数  $g(x)$  のフーリエ変換を  $G(k)$ 、 $h(x)$  のフーリエ変換を  $H(k)$  とするとき、次式が成立することを示せ。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)H(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x)h(x)dx$$

問 2 次の関数  $f_1(x)$ 、 $f_2(x)$  のフーリエ変換  $F_1(k)$ 、 $F_2(k)$  を求めよ。なお、解答には  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\delta(x-u)du = f(x)$  を満たす超関数  $\delta(x)$  (ディラックのデルタ関数) を用いて良い。

$$f_1(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & (|x| \leq a) \\ 0 & (|x| > a) \end{cases}$$

$$f_2(x) = \cos bx$$

問 3 次の値を求めよ。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin ax \cos bx}{x} dx$$

## 工業数学

## [問題 2]

下記の  $2 \times 2$  エルミート行列,

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$X = p_1 S_1 + p_2 S_2 + p_3 S_3 \quad (2)$$

および, 下記の  $4 \times 4$  エルミート行列,

$$H = \begin{pmatrix} X & mI \\ mI & -X \end{pmatrix} \quad (3)$$

について, 以下の問に答えよ. ただし,  $p_1, p_2, p_3$  は 0 でない実数であり,  $p_0 = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}$  とおく. また,  $m$  は正の実数,  $i$  は虚数単位である.

問 1  $S_1^2, S_2^2, S_3^2, S_1 S_2, S_2 S_1, S_2 S_3, S_3 S_2, S_3 S_1, S_1 S_3$  を求めよ.

問 2  $X$  の固有値  $\lambda$  と長さが 1 の固有ベクトル  $\varphi$  を求めよ.

問 3  $H^2$  を求めよ.

問 4  $H$  の固有値  $\varepsilon$  を求めよ.

問 5  $H$  の固有ベクトル  $\Psi$  が,  $X$  の固有ベクトル  $\varphi$  と実数  $\alpha, \beta$  を用いて,

$$\Psi = \begin{pmatrix} \alpha\varphi \\ \beta\varphi \end{pmatrix} \quad (4)$$

と置くことができることを示せ. また,  $\Psi$  の長さが 1 の場合の  $\alpha$  と  $\beta$  を,  $\varepsilon$  と  $\lambda$  を使って表せ.

## 工業数学

## [問題 3]

$t < 0$  で  $f(t) = 0$  である実関数  $f(t)$  のラプラス変換  $\mathcal{L}[f(t)] = F(s)$  は、以下のように定義される。

$$F(s) = \mathcal{L}[f(t)] \equiv \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (5)$$

これを用いて、以下の問に答えよ。なお、必要に応じて参考資料を参照して良い。

問 1 バネ定数  $\kappa$  のバネに質量  $m$  のおもりをつるした系の強制振動に対するバネの変位  $x(t)$  は、摩擦が速度に比例するとき、以下の運動方程式を満たす。

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} + \kappa x(t) = f(t) \quad (6)$$

ただし、 $t$  は時刻、 $\gamma$  は摩擦係数、 $f(t)$  は外力である。

いま、 $m = 1$ 、 $\gamma = 4$ 、 $\kappa = 5$  とし、外力  $f(t) = \cos t$  であるとき、時刻  $t = 0$  および  $t = \frac{\pi}{2}$  におけるバネの変位  $x(t)$  はそれぞれ  $x(0) = 0$ 、 $x\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{8}$  であった。このとき、 $x(t)$  を求めよ。

問 2 両端を固定して張られた弦の振動を考える。図 1 に示すように  $x$  軸をとり、弦の両端を  $x = 0$  および  $x = R$  とする (ただし  $R$  は正の実定数)。時刻  $t$ 、位置  $x$  における弦の  $x$  軸に垂直な方向への変位を  $u(x, t)$  とするとき、弦の太さと振動に対する空気の影響は無視できるとすると、 $u(x, t)$  は次の波動方程式を満たす。

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

ただし、 $c$  は正の実定数である。また、境界条件として

$$u(0, t) = u(R, t) = 0 \quad (8)$$

を満たす。

(次頁に続く)

## 工業数学

$t = 0$  における初期条件を

$$u(x, 0) = \sin\left(\frac{\pi x}{R}\right) \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0 \quad (10)$$

とするとき、以下の (a)-(c) に従って  $u(x, t)$  を求めよ。

(a)  $u(x, t)$  の  $t$  に関するラプラス変換を  $U(x, s)$  とする。すなわち、

$$U(x, s) = \mathcal{L}_t[u(x, t)] \equiv \int_0^{\infty} u(x, t)e^{-st} dt \quad (11)$$

とするとき、 $U(x, s)$  が満たす方程式を求めよ。

(b)  $U(x, s)$  の  $x$  に関するラプラス変換を  $\tilde{U}(w, s)$  とする。すなわち、

$$\tilde{U}(w, s) = \mathcal{L}_x[U(x, s)] \equiv \int_0^{\infty} U(x, s)e^{-wx} dx \quad (12)$$

とするとき、 $\tilde{U}(w, s)$  が満たす方程式を求め、さらに  $\tilde{U}(w, s)$  を逆変換して  $U(x, s)$  を求めよ。

(c)  $U(x, s)$  を逆変換して  $u(x, t)$  を求めよ。

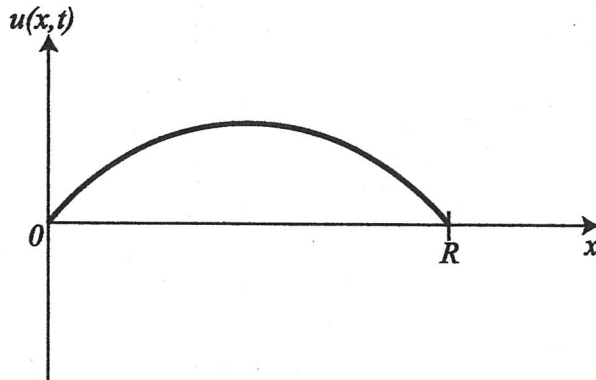


図 1



## 工業数学

## [参考資料]

$f(t)$  および  $g(t)$  のラプラス変換をそれぞれ  $F(s), G(s)$  とするとき、以下の式が成り立つ。

$$\mathcal{L}[af(t) + bg(t)] = aF(s) + bG(s) \quad (13)$$

$$\mathcal{L}[f(t)e^{-\alpha t}] = F(s + \alpha) \quad (14)$$

$$\mathcal{L}[f^{(n)}(t)] = s^n F(s) - s^{n-1}f(0) - s^{n-2}f^{(1)}(0) - \dots - f^{(n-1)}(0) \quad (15)$$

ただし、 $a, b$  は実定数であり、 $f^{(n)}(t)$  は  $f(t)$  の  $n$  次導関数である。

$u(x, t)$  の  $t$  についてのラプラス変換を  $U(x, s) = \mathcal{L}_t[u(x, t)] \equiv \int_0^{\infty} u(x, t)e^{-st} dt$  とする。  
 $u(x, t)$  が  $x$  と  $t$  の変数分離形で表される場合、 $x$  についての偏微分と  $t$  についてのラプラス変換とは、以下の通り順序を交換できる。

$$\mathcal{L}_t \left[ \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] = \frac{\partial U(x, s)}{\partial x} \quad (16)$$

$$\mathcal{L}_t \left[ \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial^2 U(x, s)}{\partial x^2} \quad (17)$$

なお、主な関数のラプラス変換表を以下に示す。

$f(t)$	1	$e^{-\alpha t}$	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$	$\sin \omega t$	$\cos \omega t$	$\sinh \omega t$	$\cosh \omega t$
$\mathcal{L}[f(t)]$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{s + \alpha}$	$\frac{1}{s^n}$	$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$	$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$	$\frac{\omega}{s^2 - \omega^2}$	$\frac{s}{s^2 - \omega^2}$