

平成 30 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. 問題冊子は表紙と白紙 1 枚のほかに 5 ページである.
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない.
4. 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.

材料基礎学 A

[問題 1]

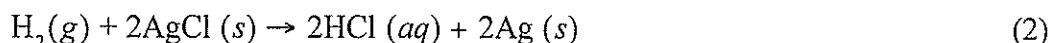
熱力学に関する以下の文章を読み、問に答えよ。ここでは、ギブズエネルギーを G 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、内部エネルギーを U 、圧力を p 、体積を V 、絶対温度を T 、反応電子数を n 、ファラデー定数を F 、気体定数を R で表すことにする。計算に必要な場合は、 F を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、 R を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、 1 cal は 4.18 J であるものとせよ。

ギブズエネルギーの圧力依存性や温度依存性について考えてみよう。 G の微小変化 dG は $dG = dH + (\text{ア})$ 、 H の微小変化 dH は $dH = dU + (\text{イ})$ でそれぞれ表される。ところで、物質の出入りがなく、かつ体積仕事のみ考慮すればよい場合、 U の微小変化 dU は $dU = TdS - pdV$ と記述できる。これらの関係から式(1)が導かれる。

$$dG = \text{ウ} \quad (1)$$

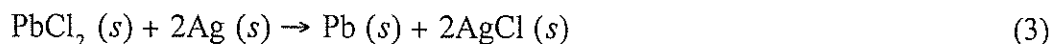
その結果、ギブズエネルギーの圧力依存性 $(\partial G / \partial p)_T$ および温度依存性 $(\partial G / \partial T)_p$ は、 $(\partial G / \partial p)_T = \text{エ}$ および $(\partial G / \partial T)_p = \text{オ}$ とそれぞれ表される。

次に、 $(\partial G / \partial p)_T = \text{エ}$ の関係を用いて、圧力変化に伴うギブズエネルギーの変化を定量的に扱ってみよう。気体の水素は理想気体として扱えるものとして、反応(2)によって水素分圧が変動する場合について考えてみる。ただし(g), (s), (aq) は各々の化学種が気体、固体、水和の状態で存在していることをそれぞれ示している。



反応(2)は二つの半電池反応からなる電池の総括反応とみなすことができる。異なる水素分圧のもとでは、この電池の起電力 emf は異なる値を示した。 emf の変化を定量的に理解するために $\text{H}_2(\text{g})$ が関与する方の半電池反応について考えてみよう。この半電池反応の電極電位と標準水素電極反応の電極電位との差 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ を用いれば $(\partial E_{\text{H}^+/\text{H}_2} / \partial p_{\text{H}_2})_T = \text{カ}$ と導かれる。温度 298 K において、水素分圧が $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合と比べて $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合、 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ の値は キ mV 変化すると期待される。

次に $(\partial G / \partial T)_p = \text{オ}$ の関係を用いて、温度変化に伴うギブズエネルギーの変化を定量的に扱ってみよう。ここでは反応(3)について考えてみる。



(a) 反応(3)も HCl 水溶液に浸漬させた電極でおこる二つの半電池反応を組み合わせた総括反応であると考えることができる。これらの半電池反応は次の反応(4)および反応(5)である。

材料基礎学 A

$$\boxed{\text{ク}} \quad (4)$$

$$\boxed{\text{ケ}} \quad (5)$$

一般に emf には両電極の電極電位の差からなる平衡論的な電位差と (b)非平衡論的な電位差が寄与するが、ここでは非平衡論的な電位差は無視できるものとしよう。このとき、総括反応(3)のエンタルピー変化 ΔH は $\Delta H = \boxed{\text{コ}}$ と表すことができる。実際に、表1に示す値を用いて計算してみると $\Delta H = \boxed{\text{サ}}$ kcal mol⁻¹ と求められる。

表 1

T [K]	emf [V]*
288	+0.4918
298	+0.4900
308	+0.4882

* Ag 電極に対する Pb 電極について測定した値。

- 問 1 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{サ}}$ を適切な数式, 反応式, 数値で埋めよ。なお, 数式の解答には S, p, V, T, n, emf, F, R の中から必要なものを用いよ。数値の解答は有効数字2桁とせよ。
- 問 2 温度 T , 圧力 p において純物質 A の相 1 と相 2 が平衡状態にあるときについて, 式(1)をもとに考える。純物質 A の相 1 から相 2 への一次相転移に伴うエントロピー変化を ΔS , モル体積の変化を ΔV とするとき, 平衡状態を保ったまま T と p が微小変化したときの圧力変化と温度変化の比 dp/dT を, ΔS と ΔV を用いて導出過程とともに表せ。
- 問 3 純物質 A の蒸気圧について考える。温度 T_1, T_2 での蒸気圧をそれぞれ p_1, p_2 とする。蒸気圧変化と温度変化の関係式を導き, $f(p_1, p_2) = g(T_1, T_2)$ の形で示せ。蒸発のエンタルピー ΔH は温度に関わらず一定であり, 蒸気は理想気体として扱ってよいとする。
- 問 4 エチルアルコールの蒸気圧は, 温度 283 K において 3.24×10^3 Pa, 温度 333 K において 4.67×10^4 Pa である。これらの値と問 3 で導いた式から, エチルアルコールの蒸発のエンタルピー ΔH を求めよ。さらに, エチルアルコールの沸点 (蒸気圧が 1.00×10^5 Pa とする温度) を求めよ。有効数字は3桁とせよ。
- 問 5 下線部(a)について, この電池の電池式を書け。
- 問 6 下線部(b)について, 非平衡論的な電位差として液間電位差が挙げられる。輸率が場所によらず一定とみなせるとき, イオンの終端速度が電気化学ポテンシャル勾配に比例することをを用いて, 液間電位差 $\Delta\phi_{\text{junction}}$ と, H^+ および Cl^- の輸率 t_{H^+} および t_{Cl^-} , ならびにそれらの化学ポテンシャル差 $\Delta\mu_{H^+}$ および $\Delta\mu_{Cl^-}$ の関係を示せ。ただし $t_{H^+} + t_{Cl^-} = 1$ であるものとせよ。

材料基礎学 A

【問題2】

金属材料の強化機構に関する以下の文章を読み、問に答えよ。なお、 μ は剛性率、 ν はポアソン比、 b はバーガースベクトルであり、バーガースベクトルの大きさは b とする。

金属材料を強化するためには、塑性変形を担う転位のすべり運動を抑制することが重要であり、その強化法として転位強化、結晶粒微細化強化、固溶強化、析出強化などが挙げられる。一般的に、転位強化では転位密度の 乗に比例して強度が上昇し (Bailey - Hirsch の関係)、結晶粒微細化強化では平均結晶粒径の 乗に比例して強度が上昇する (Hall - Petch の関係) ことが知られている。

固溶強化は転位と溶質原子の相互作用によって材料を強化する方法であり、転位と溶質原子の相互作用には、弾性的相互作用、電気的相互作用、化学的相互作用などがある。以下では、ごく少量の置換型の溶質原子が存在する希薄固溶体において、溶質原子と溶媒原子の原子サイズの相違によって生じる弾性的相互作用による強度上昇について導出していく。まず、等方弾性体における刃状転位と置換型溶質原子の弾性相互作用エネルギーについて考える。直線状の刃状転位が $x_1 x_2 x_3$ 直交座標系において x_3 軸上にあり (転位線方向は x_3 軸正方向)、バーガースベクトル b が x_1 軸正方向に平行であるとする。溶質原子の半径を r_s 、溶媒原子の半径を r_m とすると、溶質原子まわりのミスフィットひずみ場 ε^*_{ij} は、

$$\varepsilon^*_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{r_s - r_m}{r_m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{r_s - r_m}{r_m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r_s - r_m}{r_m} \end{pmatrix} \quad (1)$$

となる。ここで、 $\varepsilon = (r_s - r_m) / r_m$ と置くと、 ε^*_{ij} はクロネッカーのデルタ δ_{ij} を用いて、 $\varepsilon^*_{ij} = \varepsilon \delta_{ij}$ と簡単に表すことができる。刃状転位と溶質原子の弾性相互作用エネルギー W_{int} は、刃状転位の応力場 σ_{ij} と溶質原子まわりのミスフィットひずみ場 ε^*_{ij} を用いて、

$$W_{\text{int}} = \int_V \left(\text{ウ} \right) dx \quad (2)$$

と表される。式(2)の積分は $dx (= dx_1 dx_2 dx_3)$ を体積要素とする物体 V の体積積分である。溶質原子1個の占有体積は非常に小さいため、その値を Ω とすると、式(2)は積の形で次のように単純化できる。

材料基礎学 A

$$W_{\text{int}} = \Omega \times (\text{ウ}) \quad (3)$$

ここで、式(1)で示した溶質原子まわりのミスフィットひずみ場と問題末尾に示した刃状転位の応力場 σ_{ij} を式(3)に代入すると、 $W_{\text{int}} = \text{エ}$ となる。刃状転位と溶質原子の間に働く x_1 方向の相互作用力 F は、 W_{int} を x_1 について偏微分することによって、

$$F = -\frac{\partial W_{\text{int}}}{\partial x_1} \quad (4)$$

のように表される。 $|x_2|$ はすべり面と溶質原子の距離に対応しており、以下では、すべり面の直上および直下の溶質原子が転位のすべり運動に影響をおよぼす (つまり $|x_2| = r_m$ である) とする。式(4)から、刃状転位が溶質原子から受ける最大の抵抗力の値 F_M は次式のように表すことができる。

$$F_M = \text{オ} \quad (5)$$

図1に示すように、転位がすべり運動中に溶質原子に遭遇すると、そのすべり運動が阻害される。その結果、溶質原子の両側で転位の張り出しが生じて転位は湾曲する (図1は例として転位と溶質原子の間に斥力が働く場合を示している)。このとき、転位のすべり運動方向における転位の線張力の合力 F_S は、転位の線張力を $T_L = \mu b^2 / 2$ とすると、 μ 、 b 、 ϕ を用いて、

$$F_S = \text{カ} \quad (6)$$

と表される。外部負荷応力の増加に伴って転位の湾曲が大きくなり ($\phi = \phi_c$)、 $F_S = F_M$ を満たすと、転位が溶質原子を越えてすべり運動できるようになる。

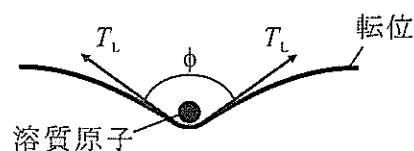


図1

転位が溶質原子を一つ一つ越えてすべり運動していく

ような希薄固溶体では、図2のようにすべり面における平均溶質原子間距離が L である場合、転位が1個の溶質原子を越える素過程には長さ L の転位素片のすべり運動が関与すると考えることができる。長さ L の転位素片に対して、すべり面上ですべり方向にせん断応力 τ を負荷することによって、この転位素片が1個の溶質原子を越えて運動したとすると、Peach-Koehlerの式より、 τ は F_M 、 b 、 L を用いて、

$$\tau = \text{キ} \quad (7)$$

材料基礎学 A

と表すことができる。また、図2のように、転位が1個の溶質原子を越え、実線で表した位置から点線で表した位置まですべり運動したときに、転位が掃く面積 S (図2の灰色で示した領域) はおおよそ $L^2\theta$ と表されるとする ($\theta = \pi - \phi_c$ であり、ここでは $\sin \theta \cong \theta$ と近似できるものとする)。溶質原子濃度 c (ここでは簡単のため、 c と体積分率は等しいものとする) は、 L 、 Ω 、 r_m 、 θ を用いて、

$$c = \boxed{\text{ク}} \quad (8)$$

と表される。式(5)~(8)より L と θ を消去すれば、 τ は $\boxed{\text{ケ}}$ と表すことができ、溶質原子濃度 c の $\boxed{\text{コ}}$ 乗に比例し、ミスフィットひずみの絶対値 $|\epsilon|$ の $\boxed{\text{サ}}$ 乗に比例することがわかる。

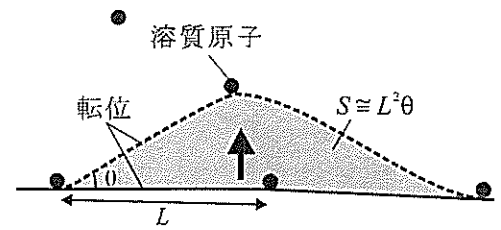


図2

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{サ}}$ を適切な数値または式で埋めよ。ただし、 $\boxed{\text{エ}}$ 、 $\boxed{\text{オ}}$ 、 $\boxed{\text{ケ}}$ の解答には、導出過程も記述すること。

問2 金属材料の強化法のうちの一つである析出強化について、球状析出物のサイズ r と転位が析出物を越えてすべり運動するために必要なせん断応力 τ の関係を所定の解答欄内に記述せよ。図を用いてもよい。

【参考：刃状転位周囲の応力場】

$x_1x_2x_3$ 直交座標系において、バーガースベクトル b が x_1 軸正方向に平行であり、転位線方向が x_3 軸正方向である直線状の刃状転位が等方弾性体中の x_3 軸上にあるときの刃状転位周囲の応力場は、 μ を剛性率、 ν をポアソン比として、次のようになる。ただしバーガースベクトルの大きさは b である。

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0 \\ \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\mu\nu b}{\pi(1-\nu)} \frac{x_2}{(x_1^2 + x_2^2)} \end{pmatrix}$$

平成 30 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. 問題冊子は表紙と白紙 1 枚のほかに 1 2 ページである.
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない.
4. 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.

材料基礎学 B

[問題 1]

二元系および三元系合金の組織形成について、《文章A》～《文章D》を読んで、問に答えよ。

《文章A》

図1は、成分A, Bからなる合金系Xの種々の温度 T におけるギブズエネルギー G と成分Bのモル分率 x_B の関係である。ただし、それぞれの温度の関係は $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$ である。相分離する場合を考慮して、 α 相のギブズエネルギー G には α 相と同じ結晶構造の α_1 相と α_2 相も記入してある。

問1 合金系Xの平衡状態図を解答用紙に記入せよ。

問2 成分Bのモル分率 $x_B = 0.5$ の均一な液相を温度 $T = T_1$ より高い温度から十分にゆっくり冷却したとき、予想される冷却曲線を描き、発熱反応あるいは吸熱反応が始まる箇所をすべて矢印で示して、それぞれ“ $\alpha \rightarrow \alpha_1$ ”のように相変態を記入せよ。ただし、合金中の温度分布は無視できるほど小さいとせよ。参考のため、解答用紙には相変態がない場合の仮想的な冷却曲線（直線）を記入してある。

《文章B》

図2は、成分A, Bからなる合金系Yの種々の温度 T におけるギブズエネルギー G と成分Bのモル分率 x_B の関係である。成分A, Bの融点はそれぞれ T_A, T_B であり、それぞれの温度の関係は $T_A > T_B > T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$ である。この合金系では、十分にゆっくり冷却すると平衡状態図にしたがった組織が形成されるが、冷却速度を増加させると温度 $T = T_6$ では α 相, β 相, γ 相の3相が共存する組織になることがある。さらに、(ア) 急冷すると平衡状態では γ 相の存在が予想されるモル分率で α 相と β 相のみからなる組織が形成されることもある。

問3 合金系Yの平衡状態図を解答用紙に実線で記入せよ。

問4 γ 相が存在しないと仮定して、液相, α 相, β 相からなる準安定状態図を点線で追記せよ。ただし、問3で記入した平衡状態図の実線と共通する部分は記入せず、異なる部分のみを点線で記入し、平衡状態図と準安定状態図を区別できるようにすること。

問5 成分Bのモル分率 $x_B = 0.4$ の均一な液相を温度 $T = T_A$ より高い温度から冷却したときの冷却曲線を考える。まず、十分にゆっくり冷却したときの冷却曲線を描け。次に、下線部(ア)のように急冷により α 相と β 相のみからなる組織が形成したときの冷却曲線を描け。ただし、 α 相, β 相の晶出には過冷却はないとする。いずれの場合も、発熱反応あるいは吸熱反応が始まる箇所をすべて矢印で示して、それぞれ“ $\alpha \rightarrow \gamma$ ”のように相変態を記入すること。また、合金中の温度分布は無視できるほど小さいとせよ。参考のため、解答用紙には相変態がない場合の仮想的な冷却曲線（直線）を記入してある。

材料基礎学 B

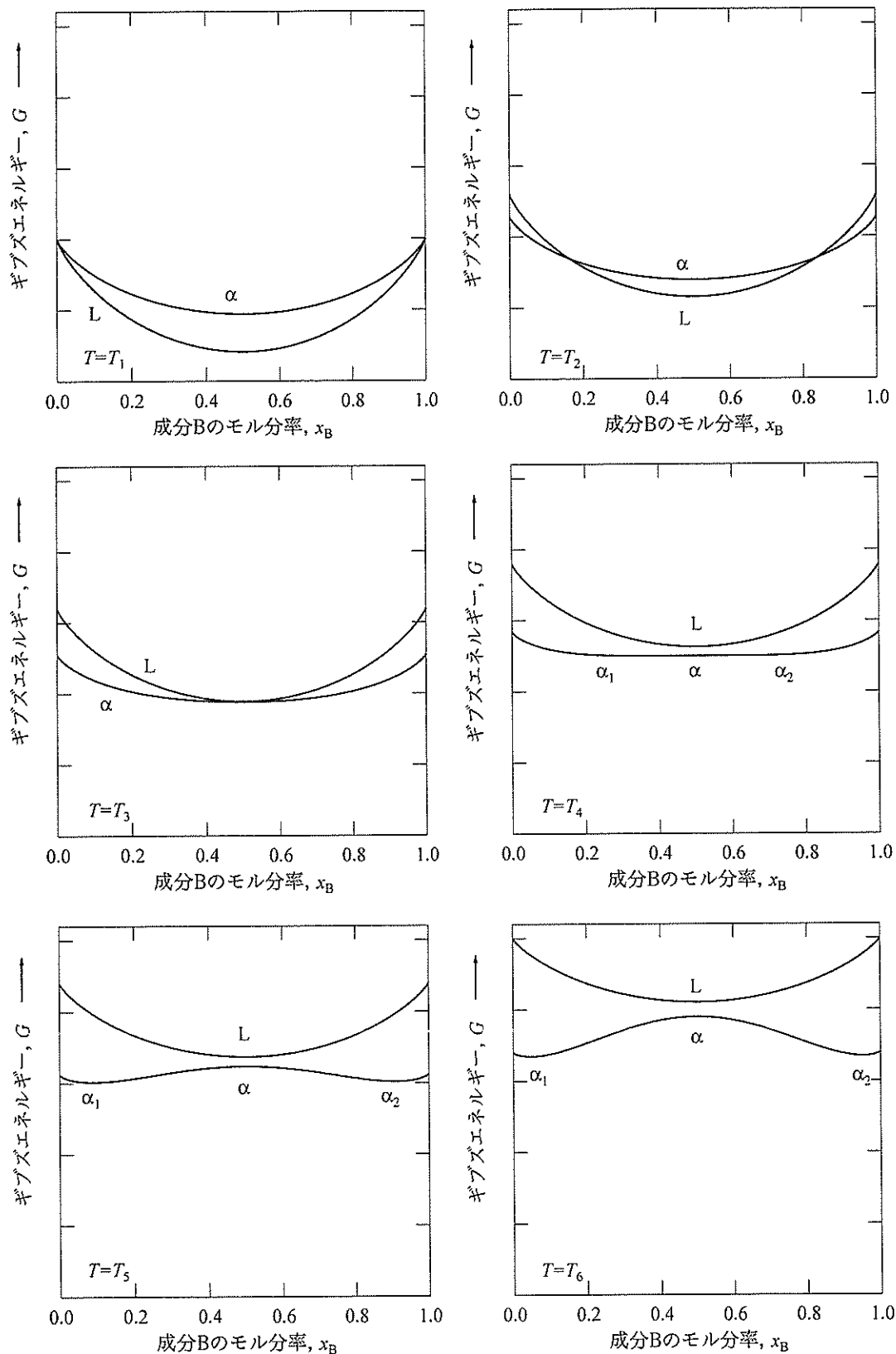


図1 合金系 X のギブズエネルギー (L: 液相, α : 固相) とモル分率の関係. それぞれの温度の関係は $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$ である.

材料基礎学 B

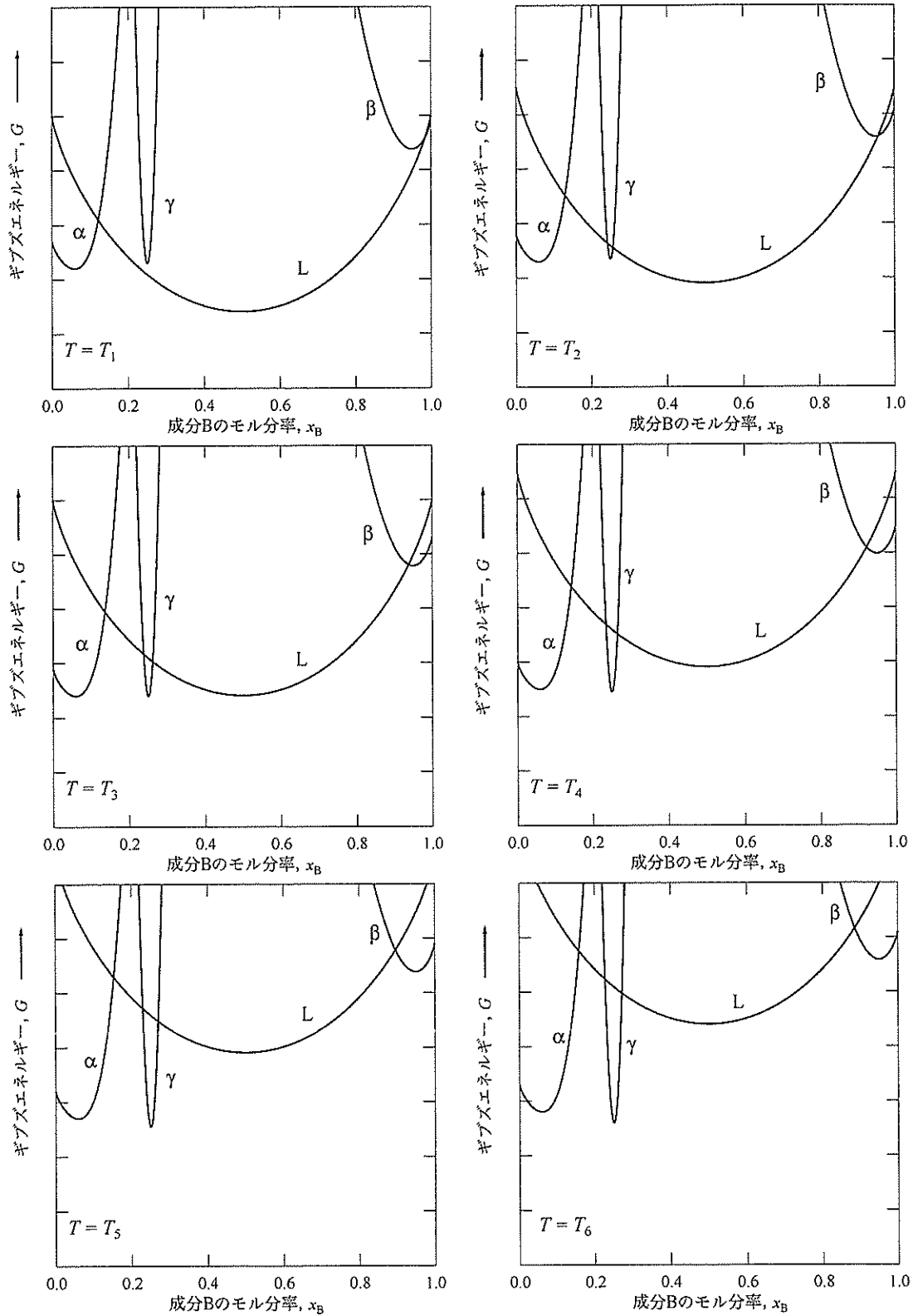


図2 合金系 Y のギブズエネルギー (L: 液相, α , β , γ : 固相) とモル分率の関係. 成分 A, B の融点はそれぞれ T_A , T_B であり, それぞれの温度の関係は, $T_A > T_B > T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$ である.

材料基礎学 B

《文章C》

《文章A》の合金系 X における拡散律速の析出過程について考える. この系のモル体積はモル分率に依らず一定とする. 以下では, 指示がないかぎり, 濃度とは成分 B の単位体積あたりの物質量(モル数)を示し, 流束とは単位時間, 単位面積あたりに通過する物質量(モル数)を示す.

図3は, 図1に示した温度 $T = T_6$ における α 相のギブズエネルギーである. 濃度 C_0 (モル分率 x_0) の α 相が均一な状態で温度 $T = T_6$ まで急冷された後, 温度 $T = T_6$ において濃度 C_2 の α_2 相が拡散律速で析出する過程を考える. 界面では常に平衡が成り立ち, α_2 相の成長界面に接して濃度 C_1 の α_1 相が存在し, 界面から離れるにつれて α_1 相の濃度は濃度 C_0 まで連続的に変化している (図4, 図5を参照).

まず, α 相中の相互拡散について考える. (イ) この系では, 濃度分布のある α 相中の成分 A, B の拡散による流束ベクトルの和は常にゼロであり, 析出過程でポイド (空隙) は生じない.

次に, 球形状の α_2 相の成長について考える. 図4は, $z=0$ を中心に成長する球形状の α_2 相と濃度分布の模式図である. 図4(b)と(c)は, 時刻 t から時刻 $t+\Delta t$ までの微小時間 Δt の間に半径 R から半径 $R+\Delta R$ まで α_2 相が成長する前後の濃度分布の模式図である. 微小量の2次以上の項を無視して成長界面での物質収支を考えると, 式(1)が導かれる.

$$\textcircled{1} = 4\pi R^2 D_B \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=R} \Delta t \quad (1)$$

左辺は半径 R から半径 $R+\Delta R$ まで α_2 相が成長するために費やされる成分 B の量であり, 右辺は微小時間 Δt の間に成長界面に流入する成分 B の量である. ただし, 右辺の添え字 $z=R$ は α_1 相と α_2 相の界面を示し, D_B は成分 B の固有拡散係数である.

図4(b)と(c)に示されている拡散層厚さ δ は, α_2 相の半径に等しいと仮定すると, 時刻 t における界面での濃度勾配は, 式(2)のように与えられる.

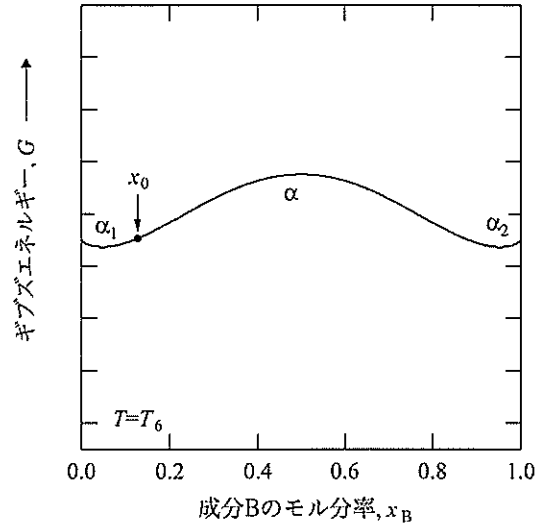


図3 温度 $T=T_6$ における α 相のギブズエネルギー.

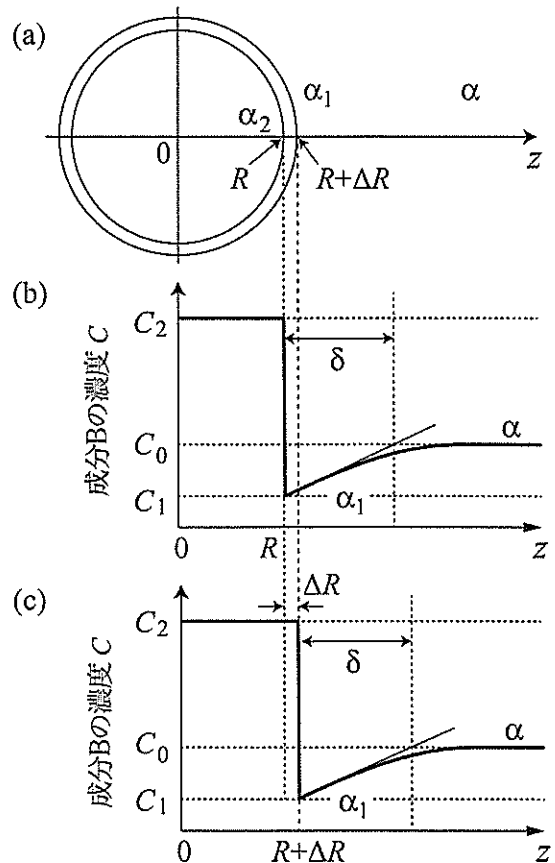


図4 (a) 時刻 t と $t+\Delta t$ における球形状の α_2 相の模式図, (b) 時刻 t における z 軸上の濃度分布 (半径 R), (c) 時刻 $t+\Delta t$ における z 軸上の濃度分布 (半径 $R+\Delta R$).

材料基礎学 B

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=R} = \frac{C_0 - C_1}{R} \quad (2)$$

式(1)と式(2)から微分方程式を導き、濃度 C_1 、 C_2 ならびに固有拡散係数 D_B を一定として時刻 $t=0$ のとき $R=R_0$ の初期条件のもとで微分方程式を解くと、 α_2 相の半径 R と成長時間 t の関係は式(3)になる。

$$R = \sqrt[2]{\quad} \quad (3)$$

R_0 が無視できるほど小さい場合、 α_2 相の半径 R は成長時間 t の $1/2$ 乗に比例し、成長速度は成長時間 t の $-1/2$ 乗に比例する。つまり、 α_2 相の成長速度は成長とともに低下する。

最後に、図 5(a)のように凸形状の α_2 相の一方方向の成長を考える。ここでは、 α_2 相の形状を図 5(b)のように直径 $2r$ の円柱に半径 r の半球を接続したロッドとみなし、 α_2 相は円柱の径方向には成長せず、長手方向にのみ速度 V で成長すると考える。 z 軸はロッドの中心を通り、先端を $z=0$ としている。

ロッド径が一定であることを考慮して、図 5(b)に示した半球の界面での物質収支を考える。微小時間 Δt の間に α_2 相の形成に費やされる成分 B の量 (左辺) と成長界面に流入する成分 B の量 $q_B \cdot \Delta t$ (右辺) が等しいので、式(4)が導かれる。

$$\left(\sqrt[2]{\quad}\right) \cdot \Delta t = q_B \cdot \Delta t \quad (4)$$

図 5(b)に示すロッド先端の拡散層厚さ δ はロッド半径 r に等しいと近似し、 q_B は式(5)のように与えられるとする。

$$q_B = 2\pi r^2 D_B \frac{(C_0 - C_1)}{r} \quad (5)$$

式(4)と式(5)より α_2 相の成長速度 V は、式(6)となる。

$$V = \sqrt[2]{\quad} \quad (6)$$

濃度 C_1 、 C_2 ならびに固有拡散係数 D_B が成長時間に関わらず一定であれば、ロッドの成長速度 V は、成長時間 t に依存せず、(ウ) ロッド半径 r の逆数に比例する。つまり、定常成長が可能であり、小さいロッド半径の α_2 相ほど速く成長することになる。

以上のように、拡散律速の析出過程では、析出相の形状と成長速度には密接な関係がある。現実の材料では、球状、板状、針状など多様な形状の析出相が観察されるが、拡散による物質輸送に加えて、(エ) 他の因子も成長速度と形状に影響を及ぼし、結果的にもっとも成長に有利な形状が選択されると考えられる。

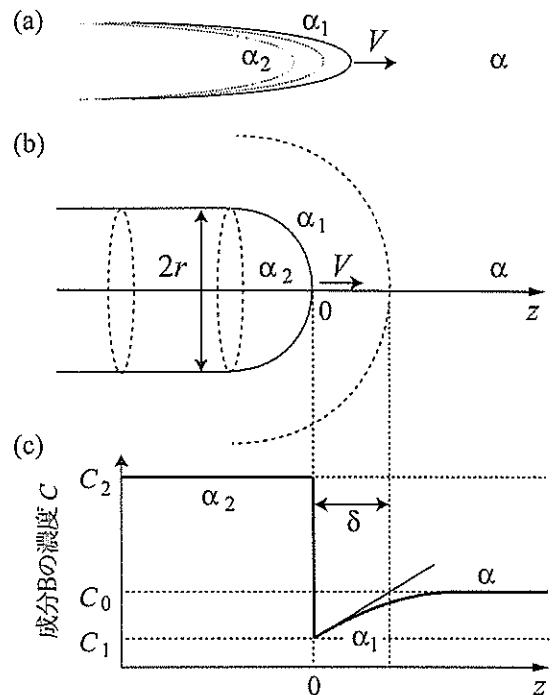


図 5 (a)凸形状界面の α_2 相の模式図、(b)仮定したロッド形状の α_2 相の成長の様子、(c) ロッド形状の α_2 相近傍の濃度分布。

材料基礎学 B

- 問6 ①～④にあてはまる適当な数式を答えよ。
- 問7 下線部 (イ) について、一般的には成分 A, B の拡散による流束ベクトルの和はゼロではない。ゼロにならない理由を20字以内で説明せよ。
- 問8 下線部 (ウ) に述べたようにロッド半径 r が小さいほど成長速度が大きくなる。このとき、現実の組織形成ではロッド半径 r には下限がある。下限があることについて考えられる理由を答えよ。ただし、図などを用いても良いし、明示した上で枠外に記入しても良い。
- 問9 下線部 (エ) の「他の因子」を一つ挙げよ。

《文章D》

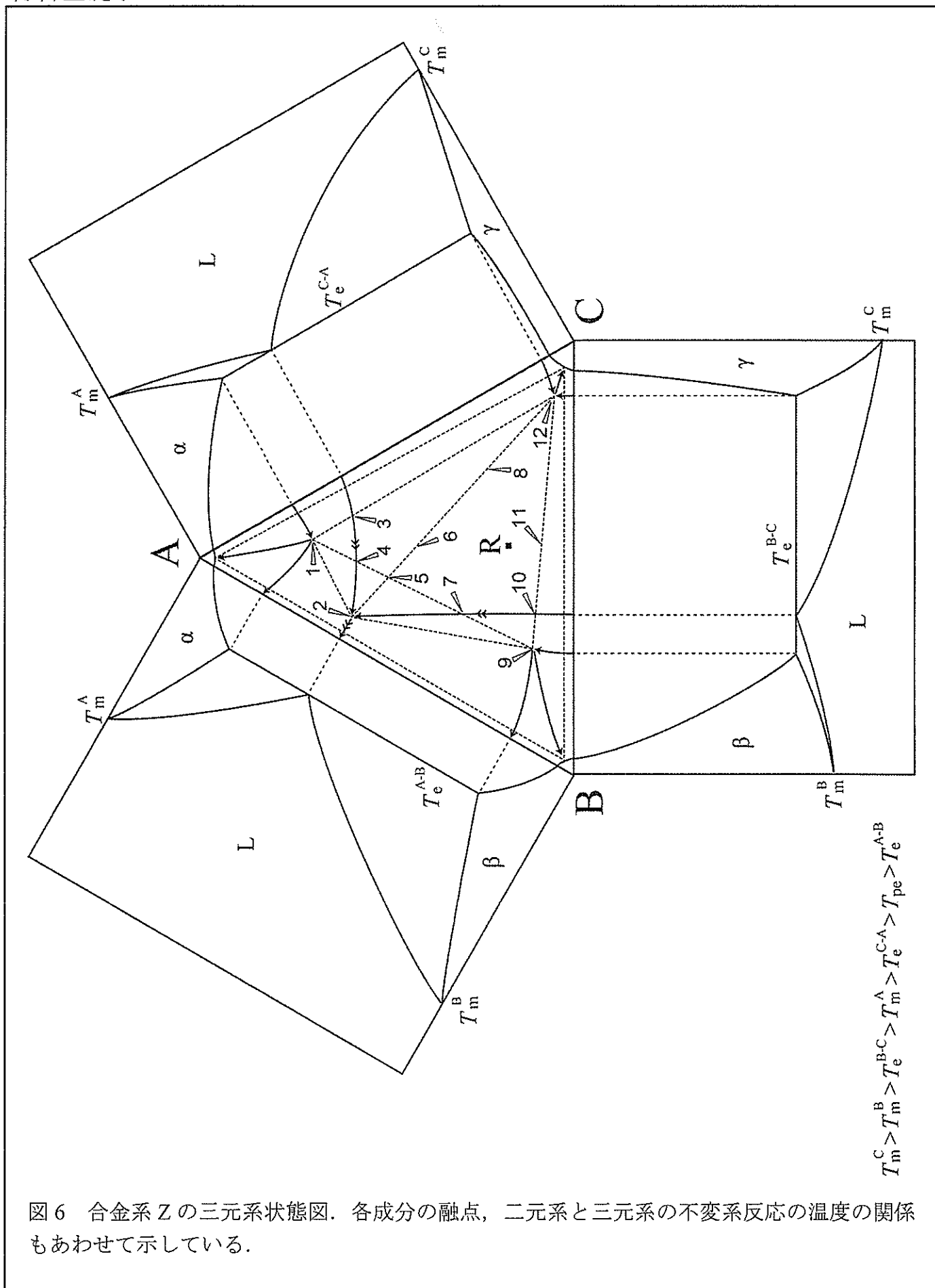
図6の状態図をもつ成分 A, B, C からなる合金系 Z において、組成 R (図6中に示している) の均一な液相を十分にゆっくり冷却し、状態図にしたがった相変態を考える。ただし、温度 T_{pe} は三元系の包共晶反応の温度であり、各成分の融点、二元系と三元系の不変系反応の温度の関係は図6に示している。

組成 R の均一な液相を冷却したとき、液相が [5] 相の液相面に達すると、初晶として [5] 相が晶出するとともに液相の組成も変化する。さらに温度が低下して液相が [5] 相の液相面と [6] 相の液相面の交線に達したとき、液相から2種類の固相が晶出する共晶反応が開始する。三元系合金では、液相から2種類の固相が晶出する共晶反応は不変系反応ではなく、温度の低下により共晶反応は進行し、液相の組成も変化する。温度 T_{pe} 直上では、液相 (組成: [7]), [5] 相 (組成: [8]), [6] 相 (組成: [9]) の3相が共存し、温度 T_{pe} 直下では、[5] 相 (組成: [8]), [6] 相 (組成: [9]), [10] 相 (組成: [11]) の3相が共存する。

温度 T_{pe} 直上から温度 T_{pe} 直下への変態は、等温断面図上で「てこの原理」を利用すると容易に理解できる。反応生成物の平均組成が組成 [12] になるように液相と [5] 相が反応して、[6] 相と [10] 相が生成することになる。二元系合金において、液相と固相から新たな固相を生成する不変系反応は包晶反応であり、液相から2種類の固相を同時に生成する不変系反応は共晶反応である。温度 T_{pe} で起こる三元系の不変系反応が包共晶反応と呼ばれる所以が分かるであろう。

- 問10 上記の文章を読み、[5] から [12] に適切な相の名称 (α , β , γ), あるいは、図6に示した組成を表す数字 (1-12) からもっとも適切なものを入れよ。ただし、数字 (1-12) の組成は、それぞれ \triangle のもっとも鋭角な頂点が指す位置である。

材料基礎学 B



$$T_m^C > T_m^B > T_e^{B-C} > T_m^A > T_e^{C-A} > T_{pe} > T_e^{A-B}$$

図6 合金系Zの三元系状態図. 各成分の融点, 二元系と三元系の不変系反応の温度の関係もあわせて示している.

材料基礎学 B

【問題2】

系を構成する原子数と電子状態の関係について述べた以下の文章を読んで、問に答えよ。ただし以下で登場する行列やベクトルの成分、および内積の値は、全て実数であるとする。また、 λ および ω は正の実定数であるとする。

図1(a)のように、同種原子2個から構成される2原子分子について、その電子の状態ベクトル $|\Psi\rangle$ を考える。各原子に電子の軌道が1つずつ存在している場合、各々の軌道に対応した状態ベクトルを完全かつ規格直交化された基底ベクトル $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ として、2原子分子の電子状態 $|\Psi\rangle$ が線型結合

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^2 C_i |\phi_i\rangle \quad (1)$$

で常に表せるとする。このとき、式(1)の係数は $C_1 = \boxed{\text{ア}}$ および $C_2 = \boxed{\text{イ}}$ となる。基底ベクトル $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ の添字の1や2は、図1(a)中の各原子のインデックス $i=1,2$ に対応している。ここで、2個の異なるベクトルが直交しているとはそれらの内積が $\langle\phi_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0$ であることを、 $|\phi_1\rangle$ が規格化されているとはそれ自身との内積が $\langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1$ を満たすことをそれぞれいう。また、あるベクトルを別の（あるいは同じ）ベクトルに移す演算子 \hat{A} について、 $\langle f|\hat{A}|g\rangle$ の内積、および $\langle f|\hat{A}$ と $|g\rangle$ の内積は順序の入れ替えも含めて等しいとし、それらを $\langle f|\hat{A}|g\rangle = (\langle f|\hat{A})|g\rangle = \langle f|\hat{A}|g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle$ のように書く。この2原子分子のエネルギー固有値 E および固有状態は、演算子である Hamiltonian \hat{H} を作用させた固有方程式

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2)$$

を解くことで得られる。 \hat{H} は式(1)の基底ベクトル $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ を用いることで、 2×2 対称行列 H で表すことができ、その対角項は $H_{11} = H_{22} = \boxed{\text{ウ}}$ 、非対角項は $H_{12} = H_{21} = \boxed{\text{エ}}$ と書ける。これらの値が具体的に $H_{11} = \lambda$ 、 $H_{12} = \omega$ であるとすれば、2原子分子のエネルギー固有値は小さいものから順に $\boxed{\text{オ}}$ 、 $\boxed{\text{カ}}$ となる。

以上の準備をもとに、系を構成する原子数の増加に伴う、電子のエネルギー固有値の分布の変化を定量的に求めてみよう。まず図1(b)のような、図1(a)と同種の原子4個で構成される正方形の4原子分子を考える。2原子分子の場合と同様にこの系の電子状態 $|\Psi_{(4)}\rangle$ は、図1(b)中の

材料基礎学 B

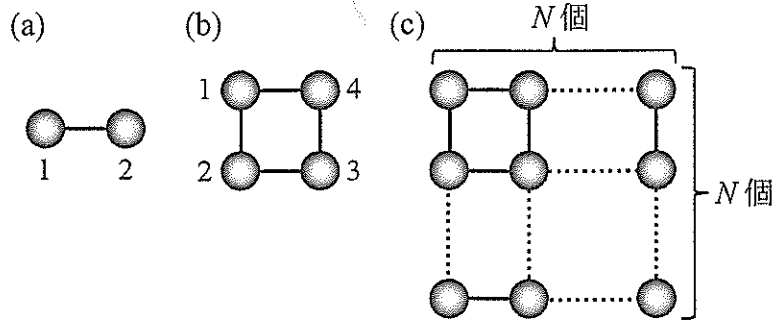


図 1

各原子 $i = 1 \sim 4$ の電子の軌道に対応した完全かつ規格直交化された基底ベクトルの線型結合

$$|\Psi_{(4)}\rangle = \sum_{i=1}^4 D_i |\phi_i\rangle \quad (3)$$

で常に表せるとする。ここで添え字 i は図 1(b) の各原子のインデックスに対応している。Hamiltonian $\hat{H}_{(4)}$ は式 (3) の基底ベクトル $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_4\rangle$ を用いると行列 $\mathbf{H}_{(4)}$ で表すことができる。いま、4 原子分子中の最近接原子間にも同じ相互作用がある場合、 $\mathbf{H}_{(4)}$ の対角項を λ 、非対角項のうちゼロでないものを ω とすれば $\mathbf{H}_{(4)}$ は具体的に と書ける。このように原子の数が増えると Hamiltonian に対応する行列のサイズも大きくなる。したがって原子数の多い系ではエネルギー固有値そのものではなく、固有値の分布の形状を特徴付けるパラメータとして重心や分散を考える方が見通しが良い。重心は全てのエネルギー固有値の相加平均に対応するので、4 原子分子の場合の重心 $\bar{E}_{(4)}$ は $\hat{H}_{(4)}$ の固有ベクトル $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_4\rangle$ を用いて

$$\bar{E}_{(4)} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 E_i = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \langle \psi_i | \hat{H}_{(4)} | \psi_i \rangle \quad (4)$$

と書ける。ここで $E_i (i = 1, 2, 3, 4)$ は $\hat{H}_{(4)}$ の固有値である。一方、 $\bar{E}_{(4)}$ は $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_4\rangle$ を用いて

$$\bar{E}_{(4)} = \input{text} \quad (5)$$

のように書くこともできる。, および の結果から 4 原子分子のエネルギー固有値の分布の重心は 2 原子分子のエネルギー固有値の分布の重心の 倍になることが分かる。エネルギー固有値の分布の分散 $V_{(4)}(E)$ は二乗平均 $\bar{E}_{(4)}^2$ から平均の二乗 $(\bar{E}_{(4)})^2$ を差し引いたものである。二乗平均は

$$\bar{E}_{(4)}^2 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (E_i)^2 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (\langle \psi_i | E_i^2 | \psi_i \rangle) = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \langle \psi_i | \hat{H}_{(4)}^2 | \psi_i \rangle \quad (6)$$

となる。分散を λ および ω を用いて表すためには、基底ベクトル $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_4\rangle$ を用いた形に

材料基礎学 B

式(6)を書き直す必要がある。基底ベクトルや固有ベクトルが完全であること条件

$$\sum_{i=1}^4 |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = 1 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^4 |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1 \quad (8)$$

を用いて式(6)を変形すれば、二乗平均は $\overline{E^2}_{(4)} = \text{コ}$ と書ける。したがって、4原子分子のエネルギー固有値の分布の分散 $V_{(4)}(E) = \overline{E^2}_{(4)} - (\overline{E}_{(4)})^2$ は2原子分子のエネルギー固有値の分布の分散の サ 倍になることが分かる。

さらに構成原子数が増え、図1(c)のように一辺に N 個 ($N \geq 3$) ずつある2次元正方格子状の構造になった場合を考えよう。全ての最近接原子間のみ同じ相互作用が働く場合、Hamiltonian を各原子の電子の軌道に対応した基底ベクトル $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_{N^2}\rangle$ で表した行列 $H_{(N^2)}$ の対角項を λ 、非対角項のうちゼロでないものを ω とすれば、この系のエネルギー固有値の分布の重心と分散はそれぞれ $\overline{E}_{(N^2)} = \text{シ}$ 、 $V_{(N^2)}(E) = \text{ス}$ で表される。バルクは非常に多くの原子から構成されるため、バルクでのエネルギー固有値の分布の重心や分散は $\overline{E}_{(N^2)} = \text{シ}$ 、 $V_{(N^2)}(E) = \text{ス}$ において $N \rightarrow \infty$ の極限をとったものと考えて良い。したがって2次元正方格子状の構造をとるバルクの場合、エネルギー固有値の分布の分散は $V_{(\infty)}(E) = \text{セ}$ となる。このことから、同種原子のみから構成される系のバルクのエネルギー固有値の分布の分散は配位数と密接な関連があることが分かる。これまでに用いてきた考え方に基づけば、ある元素が面心立方構造をとる場合に、その電子のエネルギー固有値の分布の分散は、同じ元素が体心立方構造をとる場合の分散の ソ 倍になることが予測できる。これはすなわち、固体の電子状態密度の形状と結晶構造の幾何学的性質（配位数）との関係を表したものである。

問1 空欄 ア ~ エ を $\langle \Psi|, |\Psi\rangle, \langle \phi_1|, \langle \phi_2|, |\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \hat{H}$ の中から必要なものを用いて、空欄 オ および カ を λ, ω の中から必要なものを用いて埋めよ。

問2 空欄 キ および ク を λ, ω の中から必要なものを用いて、空欄 ク を $\langle \phi_1|, \dots, \langle \phi_4|, |\phi_1\rangle, \dots, |\phi_4\rangle$ と $\hat{H}_{(4)}$ の中から必要なものを用いて埋めよ。また、空欄 ケ および サ を適切な数値で埋めよ。

問3 空欄 シ ~ セ を N, λ, ω の中から必要なものを用いて埋めよ。また、空欄 ソ を適切な数値で埋めよ。

材料基礎学 B

[問題 3]

粉末 X 線回折に関する《文章 A》および 2 階の物性テンソルに関する《文章 B》を読み、以下の間に答えよ。なお、アボガドロ定数は $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

《文章 A》 仮想物質 M は、温度の上昇とともに(a)結晶系が変化し、温度 T_1 において正方晶から立方晶に遷移する。格子定数 a および c の温度依存性は図 1 に示す通りであり、 a および結晶内部における原子の分率座標は温度に依存しないものとする。また、化学分析の結果、物質 M は 2 種類の元素 A および B で構成されており、結晶の基本構造（単位構造または結晶基ともいう）は AB_6 （式量：146.1）であることが既に明らかとなっている。

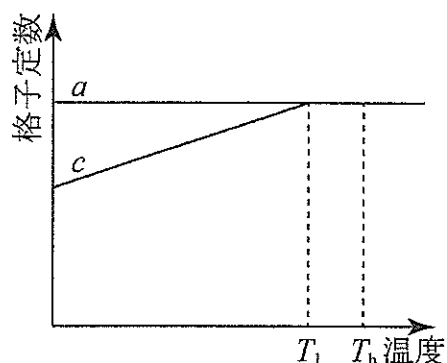


図 1

まず、この物質 M に対し、 T_1 以上の温度 T_h で粉末 X 線回折実験 (θ - 2θ スキャン) を行った。試料に入射する X 線には、銅の特性 X 線 $\text{Cu-K}\alpha$ (波長: $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) を用いた。測定の結果、得られた回折角 2θ は、低角度側から順に 25.18° , 35.90° , 44.35° (それぞれ、 $2\theta_1$, $2\theta_2$, $2\theta_3$ とする) であった。これら 3 つの回折角に対応する面間隔 d は、ブラッグの回折条件 により、それぞれ \AA , \AA , \AA となる。また、面間隔 d は面指数 $\{hkl\}$ と格子定数 a を用いて と表されることから、 $1/d^2$ は簡単な整数比となることがわかる。ここで、(b)立方晶系に属するブラベー格子の回折条件を考慮すると、この立方晶相のブラベー格子は 立方格子もしくは 立方格子であると絞られ、両者に対応する格子定数は、それぞれ \AA および \AA と見積もられる。ここで、立方晶相のブラベー格子を特定するため、5 g の純物質 M の体積を温度 T_h で測定したところ、 1 cm^3 より大きいことがわかった。これにより、物質 M のブラベー格子は 立方格子であると特定できる。

さらに、温度 T_1 未満で同様の粉末 X 線回折実験を行ったところ、結晶の対称性低下により、(c)立方晶相で見られた 3 つの回折線は、それぞれ複数に分裂した。

- 問 1 ~ の空欄を埋めよ。数値は小数点以下第 2 位まで示せ。
- 問 2 下線部(a)について、3 次元格子はいくつかのブラベー格子に分類され、さらにブラベー格子は 7 つの結晶系に分類される。各結晶系を特徴付ける回転対称軸とブラベー格子の種類についてまとめた解答用紙の表を完成させよ。
- 問 3 下線部(b)について、立方晶系に属するブラベー格子の回折条件（回折線が消滅せず、観測される条件）を h, k, l を用いて簡潔に示せ。

材料基礎学 B

問4 下線部(c)について、立方晶相で見られた3つの回折線は、正方晶相でどのように分裂するか。立方晶相における回折角 ($2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3$) を基準に、分裂後の回折角を以下の例にならって答えよ。

(例) $2\theta_i$: 低角度側に1本, 同角に1本, 高角度側に2本, 計4本に分裂。

《文章B》 次に、結晶系に応じて変化する2階の物性テンソルの例として、拡散係数 D について考えよう。xyz直交座標系における D は、拡散流束 J と濃度勾配 ∇c により $J = -D\nabla c$ で定義され、 D_{ij} ($i, j = x, y, z$) の9成分で構成される。以下、 D を記述するために必要な独立成分の数 (以下、成分数と表記) と結晶系の関係について考察する。

まず、オンサーガーの相反定理が成り立つとすると、成分 D_{ij} と D_{ji} ($i \neq j$) の間に $D_{ij} = D_{ji}$ の関係が存在するため、結晶系に依らず成分数は6個に減少する。そのため、 D は成分 $D_1 \sim D_6$ (すべて実数) を用いて次式のように表される。

$$D = \begin{pmatrix} D_1 & D_6 & D_5 \\ D_6 & D_2 & D_4 \\ D_5 & D_4 & D_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、斜方晶の D を記述するために必要な成分数について考えよう。ノイマンの原理「結晶の物性は少なくとも結晶の点群の対称性をもつ」により、斜方晶を特徴付ける3本の2回回転軸 (x, y, z 軸とする) 周りの2回回転操作に対する D は不変である。まず、 x 軸周りの2回回転操作について、座標変換行列 C_2 は であることから、式(1)で表される拡散係数 D は $D' =$ に変換される。斜方晶の対称性により D と D' の各成分は等しく、実数であることを考慮すると、 および の関係式が得られる。 y, z 軸周りの2回回転操作についても考慮すると、斜方晶の拡散係数 D_{orth} を記述するのに必要な成分数は 個となり、式(1)と同様に表すと $D_{\text{orth}} =$ となる。

同様に、正方晶の拡散係数 D_{tet} および立方晶の拡散係数 D_{cub} についても、対称操作に対する D の不変性から成分数を考えると、 $D_{\text{tet}} =$, $D_{\text{cub}} =$ となる。また、(d)六方晶の拡散係数 D_{hex} は正方晶と同じ成分で表現でき、単斜晶、三斜晶については x, y, z 軸を適切に選ぶことによって斜方晶と同様に表すことができる。

問5 ~ の空欄を埋めよ。拡散係数の成分については、適切な整数値および $D_1 \sim D_6$ の中から必要最低限のものを用いて表せ。

問6 下線部(d)について、 D_{hex} が D_{tet} と同様の表現が可能であることを、結晶系を特徴付ける回転操作に対する D の不変性から証明せよ。

平成 30 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. 問題冊子は表紙と白紙 1 枚のほかに 3 ページである。
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない。
4. 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。

工業数学

【問題1】

問1 行列 $A = \begin{pmatrix} 3 & 2 & -2 \\ -k & -1 & k \\ 4 & 2 & -3 \end{pmatrix}$ に対し、 $P^{-1}AP$ が対角行列となるような正則行列 P が

存在する。 k の値および正則行列 P を求めよ。

問2 行列 B は、右手直交座標系において、3次元図形を z 軸まわりに反時計方向に $\frac{\pi}{2}$ 回転させる対称操作を表す。行列 B を示せ。また、 $C = Q^{-1}BQ$ (Q は正則行列) とするとき、 $C^{1000} - B^2$ を求めよ。

工業数学

【問題2】

2つの実定積分

$$F = \int_0^{\infty} \sin(x^2) dx$$

$$G = \int_0^{\infty} \cos(x^2) dx$$

を計算することを考える。以下の問に答えよ。

問1 積分公式

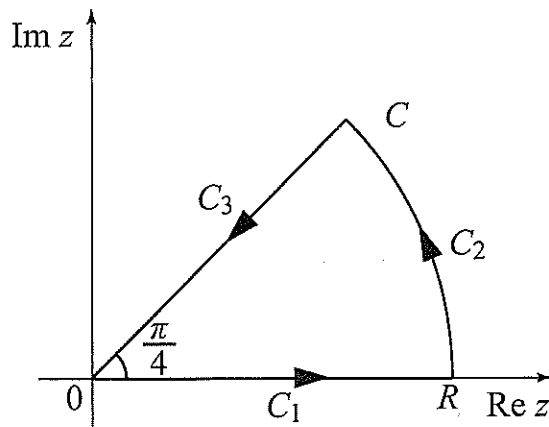
$$\int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

を証明せよ。

問2 関数 $\exp(iz^2)$ について、複素平面上の積分経路 C における周回積分

$$I = \oint_C \exp(iz^2) dz = \int_{C_1} \exp(iz^2) dz + \int_{C_2} \exp(iz^2) dz + \int_{C_3} \exp(iz^2) dz = I_1 + I_2 + I_3$$

を考える。ただし、積分経路 C は図のような原点を頂点とする半径 R (R は正の実数)、中心角 $\frac{\pi}{4}$ の扇形とする。また、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ扇形の半径 C_1 、円弧 C_2 、半径 C_3 に沿った積分であり、積分は図の矢印の向きにとる。 $R \rightarrow +\infty$ のとき、積分 I_2 および I_3 を求めよ。なお、必要に応じ、問1の積分公式を用いてもよい。

問3 問2の結果を用い、積分 F および G を求めよ。

工業数学

【問題3】

実数 r に対し、 $R = r$ となる確率密度関数 $f(r)$ が存在するとき、 R を確率変数とよぶ。ここで、確率密度関数 $f(r)$ は、 $f(r) \geq 0$ かつ $\int_{-\infty}^{\infty} f(r) dr = 1$ を満たす関数である。また $F(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r)e^{i\theta r} dr$ を R の特性関数とよぶ。ここで θ は実数、 i は虚数単位である。以下の問に答えよ。

問1 確率密度関数 $f(s)$ をもつ確率変数 S に対し、 α を正の実定数として新たにつくられる確率変数 $T = \alpha S$ の確率密度関数 $g(t)$ は $\frac{1}{\alpha} f\left(\frac{t}{\alpha}\right)$ であることを示せ。

問2 確率密度関数 $f(u)$, $g(v)$ をもつ独立な確率変数 U , V に対し、確率変数 $W = U + V$ の確率密度関数 $h(w)$ は $f(u)$, $g(v)$ の合成積 $\int_{-\infty}^{\infty} f(w-v)g(v) dv$ になる。 $f(u)$, $g(v)$, $h(w)$ の特性関数をそれぞれ $F(\theta)$, $G(\theta)$, $H(\theta)$ とするとき、 $H(\theta) = F(\theta)G(\theta)$ が成り立つことを示せ。

問3 確率変数 X の確率密度関数 $f(x)$ が $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$ であるとき、確率変数 $Z = \sigma X + \mu$ の特性関数を求めよ。なお $\sigma (> 0)$ および μ は実定数とする。また X の特性関数が $F(\theta) = \exp\left(-\frac{\theta^2}{2}\right)$ であることを用いてもよい。