

平成 31 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 6 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。

白紙

材料基礎学 A

[問題1]

問1 分子構造および結晶構造の対称性に関する以下の問い合わせよ。

(1) 分子構造は、構造内に存在する対称要素の組み合わせにより分類できる。ここでは、対称操作として、恒等、 n 回回転、鏡映、反転、 n 回回反の5つを考える。

(a) 鏡映および反転は回反で表現できる。それぞれ、対応する回反の種類を答えよ。

(b) 正四面体構造をとる4原子分子を考える(図1)。3原子が元素A、残り1原子が元素Bの場合、構造内に存在する対称要素について“回軸の種類($n > 1$)”と“鏡映面の総数”を答えよ。

(c) 図1の4原子分子において、2原子が元素A、残り2原子が元素Bの場合、構造内に存在する対称要素の種類と数をすべて答えよ。ただし、恒等要素は除く。

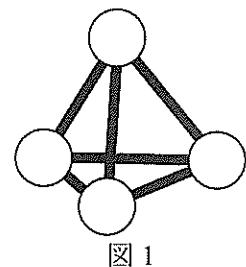


図1

(2) 結晶構造を対称性に基づいて分類する場合、(1)で考えた対称要素に加えて並進対称性を考慮する必要がある。

(a) 結晶の並進対称性と両立する n 回回転のうち、 $n > 1$ のものをすべて列挙せよ。

(b) 直方晶系(斜方晶系)の結晶構造は、構造内に存在する対称要素の組み合わせにより以下の3種類に大別される。

タイプ1：互いに直交した3つの2回回転軸が存在

タイプ2：1つの2回回転軸とそれを含む互いに直交した2つの鏡映面が存在

タイプ3：互いに直交した3つの2回回転軸と各回転軸に垂直な鏡映面が存在

これら3つのタイプにおいて、ステレオ投影図中の一般点a(解答欄に記載)と等価な位置はどこに存在するか。解答欄のタイプ3の例を参考に、タイプ1およびタイプ2について答えよ。なお、北半球の点は●、南半球の点は○で記すこと。

(c) 仮想物質 $A_xB_yO_z \cdot H_2O$ (1水和物) の結晶構造は単純直方格子をもち、タイプ3の対称要素を有している。図2に単位格子中に存在する8つの水分子の配置を示す。この水和物は脱水過程において0.5水和物を経由するが、その構造は1水和物の単位格子から水分子を4つ取り去った構造である。この0.5水和物がタイプ1の対称要素をもつ場合、水分子の配置はどのようになるか。1水和物から取り去られる水分子をすべて○で囲め。同様に、0.5水和物がタイプ2の場合についても答えよ。なお、複数考えられる場合は一例を示せ。

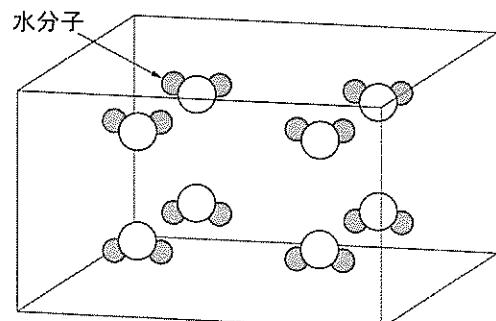


図2

材料基礎学 A

問2 純金属の結晶構造とそのX線回折に関する以下の問い合わせよ。

- (1) 六方最密構造について、単位格子中に存在する2原子の分率座標と格子定数比 c/a の理想値を答えよ。なお、 a は六方格子底面の等価な2つの単位格子ベクトル（ベクトルのなす角：120°）の大きさ、 c は底面に垂直な単位格子ベクトルの大きさである。
- (2) 六方最密構造の構造因子を面指数 hkl および原子散乱因子 f を用いて表せ。また、構造因子から消滅則を導出し、これを簡潔に述べよ。
- (3) 立方最密構造（面心立方構造）は、最密面が[111]方向に積層した構造と捉えることができ、最密面とその法線方向に着目すると六方格子を用いて記述できる（図3）。六方格子の単位格子ベクトル \vec{a}_1' , \vec{a}_2' , \vec{a}_3' が立方格子の単位格子ベクトル \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 を用いて以下のように表されるとき、六方格子中に存在する3原子の分率座標と格子定数比 c'/a' を答えよ。なお、 $a' = |\vec{a}_1'| = |\vec{a}_2'| = |\vec{a}_3'|$ とする。

$$\vec{a}_1' = \frac{1}{2}\vec{a}_1 - \frac{1}{2}\vec{a}_2, \quad \vec{a}_2' = \frac{1}{2}\vec{a}_2 - \frac{1}{2}\vec{a}_3, \quad \vec{a}_3' = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$$

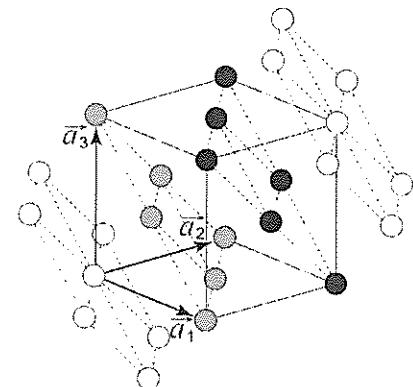


図3

- (4) 立方最密構造を六方格子で記述した場合、六方格子基準の面指数 hkl と原子散乱因子 f を用いて構造因子を表せ。また、回折条件（強め合う条件）を導出し、これを簡潔に述べよ。
- (5) 立方最密構造の板状単結晶（面法線方向は立方格子の[111]）の面直方向に対してθ-2θスキャンによるX線回折測定を行った（図4）。その結果得られる回折線2θを低角度側から2つ答えよ。ただし、各回折線に対し、回折角 2θ 、六方格子基準の面指数 hkl 、立方格子基準の面指数 $hckclc$ を答えよ。六方格子の格子定数 a' は 0.280 nm、入射 X 線の波長 λ は 0.154 nm とする。なお、六方格子の面間隔 d_{hkl} は以下の式で表される。

$$\text{六方格子の面間隔: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a'^2} + \frac{l^2}{c'^2}$$

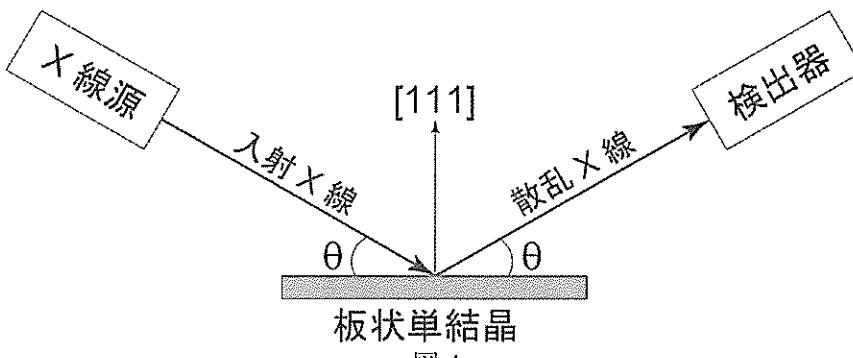


図4

材料基礎学 A

[問題2]

二元系合金の相変態に関する次の《文章A》、《文章B》を読んで、間に答えよ。以下では、純A、純Bはいずれも体心立方金属であり、モル体積は組成に依存しないとする。また、原子空孔の生成、温度上昇に伴う体積膨張、圧力の効果は無視する。組成は成分Bのモル分率で表し、気体定数を $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、アボガドロ数を N_a とする。

《文章A》 A-B二元系において、温度500Kで熱平衡状態に達するほど十分に保持している組成0.3の合金の組織観察を行ったところ、組成0.21の α_1 相と組成0.79の α_2 相に二相分離している組織が観察された。このときの α_1 相の体積分率は [ア] であった。この組成の合金を550Kで十分保持している場合は単相の組織が観察された。同様に、種々の組成をもつ合金について種々の温度における組織観察を行うことにより、図1に示すA-B二元系状態図を作成した。

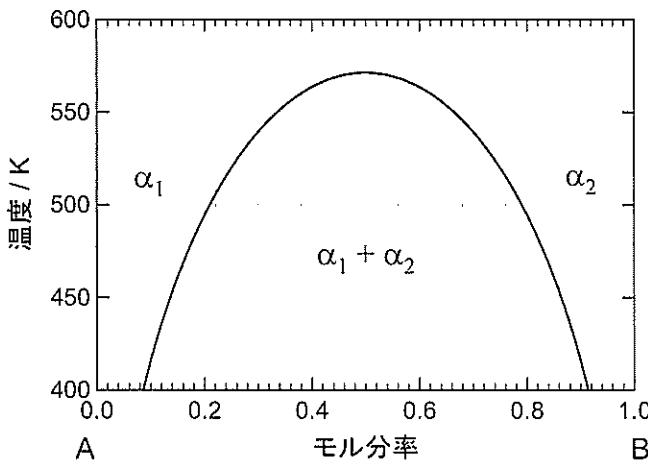


図1

次に、状態図に基づいて相変態過程を考察するため、ギブズエネルギーを考えよう。この系に対しては正則溶体近似が適用できるものとする。合金の全原子数を N_a 個とし、 $i-j$ 最近接原子対の数を P_{ij} 、原子対 $i-j$ の結合エネルギーを e_{ij} とすれば、組成 c の合金1モルあたりの内部エネルギー $E(c)$ は結合エネルギーの和として、

$$E(c) = e_{AA}P_{AA} + e_{BB}P_{BB} + e_{AB}P_{AB} = (1-c)E_A + cE_B + c(1-c)\Omega \quad (1)$$

と表される。 E_A 、 E_B はそれぞれ純A、純Bの1モルあたりの内部エネルギーである。また、 Ω は合金1モルあたりの相互作用パラメータであり、組成および温度に依存しないとする。

材料基礎学 A

A-B 最近接原子対の数 P_{AB} は、配位数が イであることを考慮し、 N_a と c を用いて、
 $P_{AB} = \boxed{\text{ウ}}$ と表される。 P_{AA} 、 P_{BB} についても同様に求めると、(1) 式から、 Ω は N_a 、 e_{AA} 、
 e_{BB} 、 e_{AB} を用いて、

$$\Omega = \boxed{\text{エ}} \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) \quad (2)$$

と表される。よって、合金 1 モルあたりのギブズエネルギーは組成 c と温度 T の関数として以下で与えられる。

$$G(c, T) = (1-c)E_A + cE_B + c(1-c)\Omega + RT\{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (3)$$

このギブズエネルギーを用いて、組織形成過程を考察しよう。ある組成 c の合金を 600 K から 500 K に急冷したところ、スピノーダル分解による相分離が進行した。(3) 式から、スピノーダル分解が起こるための条件は、 Ω, c, R, T を用いて、 オと導かれる。また、組成分析の結果を用いて Ω を計算すると、 $\Omega = \boxed{\text{カ}} \text{ J mol}^{-1}$ となる。

スピノーダル分解の進行に伴って、B 原子の濃度の低い方から高い方へ B 原子の拡散が起こっているが、これについて考えよう。ここでは簡単のため、一次元の拡散を考える。B の化学ポテンシャル μ_B と拡散流束 J_B との関係は、単位体積あたりの B 原子のモル数 C_B 、B 原子の移動度 M_B ($M_B > 0$) を用いて以下で与えられる。

$$J_B = -C_B M_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \quad (4)$$

(3) 式から、 μ_B は E_B, Ω, c, R, T を用いて、 $\mu_B = \boxed{\text{キ}}$ である。(4) 式とフィックの法則から、B の固有拡散係数 D_B は M_B, Ω, c, R, T を用いて、 $D_B = \boxed{\text{ク}}$ と表される。スピノーダル分解が起こる場合は、 オが成立しており、この状況の下では D_B が (a) {正 / 負} であることがわかる。

《文章 B》 図 2 に示すような組成 0.5 の B2 型合金の規則－不規則変態について考えよう。この合金の完全規則状態は、図 2 の左に示すように、体心立方構造の頂点の位置に A 原子、体心の位置に B 原子を配置した構造である。この規則－不規則変態では温度が上がるにつれ

材料基礎学 A

て、完全規則状態から中間状態を経て、体心立方構造の完全不規則状態（固溶体）となる。この構造相変態を考察するために、副格子モデルを用いた正則溶体近似によりギブズエネルギーを考える。完全規則状態において、A 原子、または、B 原子のみで構成される格子を、それぞれ α 副格子、 β 副格子とする。この場合、 β 副格子の格子点の最近接サイトは全て α 副格子の格子点であり、配位数が イ である。また、全原子数を N_a 個とした場合に、 α, β 副格子上の A, B の原子数が表 1 で表されるように長範囲規則度 η を定義する。

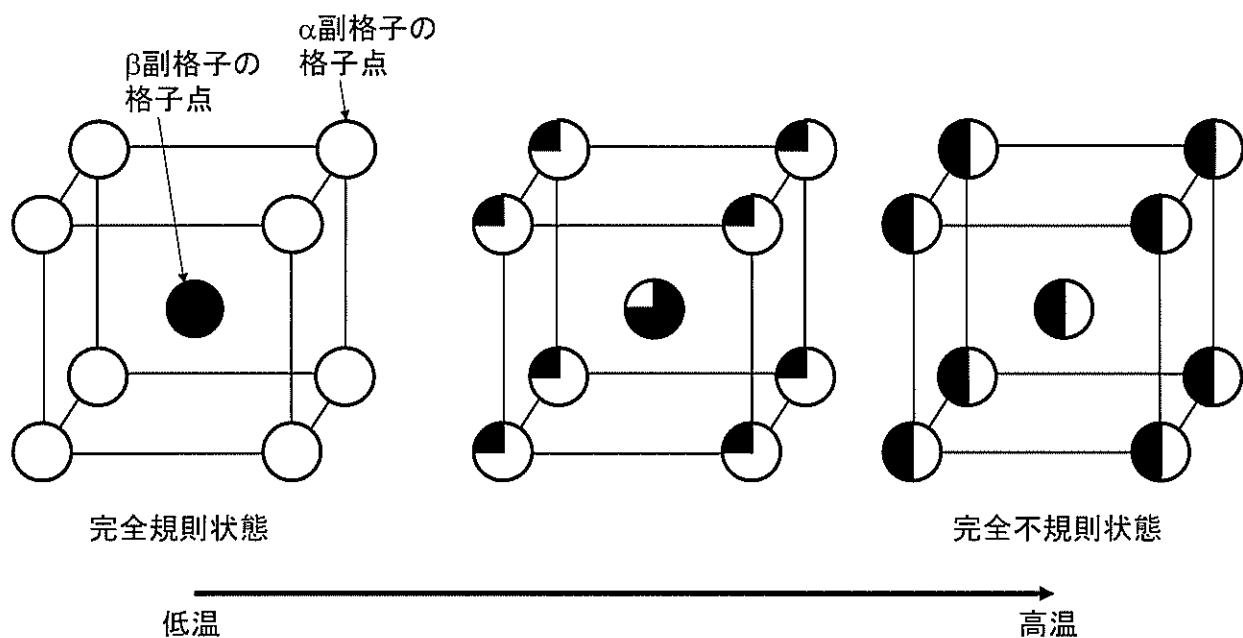


図 2

丸の中の白、黒の面積比率は、その格子点における A 原子(白)、B 原子(黒) の占有確率を示している。温度によってその確率が変わる。

表 1

	α 副格子	β 副格子
A 原子数	$\frac{N_a}{2} \left(\frac{1+\eta}{2} \right)$	$\frac{N_a}{2} \left(\frac{1-\eta}{2} \right)$
B 原子数	$\frac{N_a}{2} \left(\frac{1-\eta}{2} \right)$	$\frac{N_a}{2} \left(\frac{1+\eta}{2} \right)$

材料基礎学 A

これは、完全規則状態においては $\eta = \boxed{\text{ケ}}$ 、完全不規則状態では $\eta = \boxed{\text{コ}}$ となる変数であり、 η を用いて中間状態を記述することができる。表1の原子数が、副格子の格子点数と格子点における原子の占有確率の積となっていることに留意すると、図2の合金におけるA-B最近接原子対の数 P_{AB} は、それぞれの副格子について $\boxed{\text{ウ}}$ と同じように考えて、 N_a および η を用いて $P_{AB} = \boxed{\text{サ}}$ となる。(1)式と同様に最近接原子対の結合エネルギーの和として内部エネルギーを考え、それぞれの副格子における配置のエントロピーの和を合金のエントロピーとすれば、ある温度 T における組成0.5の合金1モルあたりのギブズエネルギーは以下の式で与えられる。

$$G(\eta) = \frac{E_A}{2} + \frac{E_B}{2} + \frac{1}{4}(1+\eta^2)\Omega + \frac{RT}{2}\{-2\ln 2 + (1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta)\} \quad (5)$$

温度 T の熱平衡状態における長範囲規則度 η^* は、 $T = \boxed{\text{シ}}$ という関係式で与えられ、温度が高くなるにつれて η^* は (い){高くなる / 低くなる}。さらに、 $\eta^* \rightarrow 0$ としたときの温度を相変態温度 T_c と定義すれば、 Ω, R を用いて、 $T_c = \boxed{\text{ス}}$ となる。よって、相変態温度が存在するためには、 Ω が (う){正 / 負} でなければならない。

問1 空欄 ア を適切な数値で埋めよ。ただし、小数第2位まで示せ。

問2 空欄 イ ~ 才 を適切な数式または数字で埋めよ。

問3 空欄 力 を適切な数値で埋めよ。ただし、有効数字は2桁とし、導出過程も示せ。

問4 空欄 キ ~ ス を適切な数式または数字で埋めよ。必要があれば、近似として $\ln(1+x) \approx x$ ($|x| \ll 1$) を用いよ。

問5 (あ) ~ (う)について、{}の中から適切な語句を選び、解答欄に○をつけよ。

問6 《文章A》の合金と《文章B》の合金とでは、相変態の様相が異なる。これについて、異種原子間の相互作用の観点から説明せよ。

平成 31 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 11 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。

白紙

材料基礎学B

[問題1]

金属材料単結晶（剛性率 μ , ポアソン比 ν の等方弾性体）の加工硬化に関する以下の<文章>を読み、問い合わせに答えよ。

<文章>

一般的な金属材料では、塑性変形量が増大するにつれて変形応力が増大する、いわゆる加工硬化という現象が観察される。図1は面心立方金属単結晶を、原子拡散が無視できるような低温域で変形した際のせん断応力 (τ) ーせん断ひずみ (γ) 曲線の模式図である。図1に示すように金属材料単結晶の加工硬化は一般に加工硬化率 ($d\tau/d\gamma$) の値が異なる3つのステージI, II, IIIに分類される。これらのステージのうち、ステージIは (ア) 領域、ステージIIは (イ) 領域と呼ばれている。金属材料単結晶の加工硬化の原因是、変形に伴う転位密度の増加に関連した転位の運動に対する抵抗力の増大であると考えられている。

十分に焼鈍が施された結晶では転位密度は $10^9 \sim 10^{10} \text{ m}^{-2}$ 程度であり、転位は3次元の網目構造をとっていると考えられている。試料に外部応力が印加されると図2(a)のように網目構造をとっている転位セグメントのうち最も高い分解せん断応力が作用するすべり系(主すべり系)に属する転位セグメント(ここでは転位セグメントAB)が最初に動き始める。転位セグメントABの両端の節A, Bが固定点となっているとき、転位セグメントABは固定点A, Bのまわりで図2(b)の段階0 → 1 → 2 → 3の順に張り出していく。段階3で両方からまわりこんだ互いに逆符号の転位セグメントが合体し消滅することで、段階4の転位ループが生み出されるとともに、固定点A, Bの間に段階0の転位セグメントABが再び形成される。同様の変化が繰り返されることにより連続的に転位ループが生成される。このような機構で転位の自己増殖を生じさせる転位源を (ウ) という。

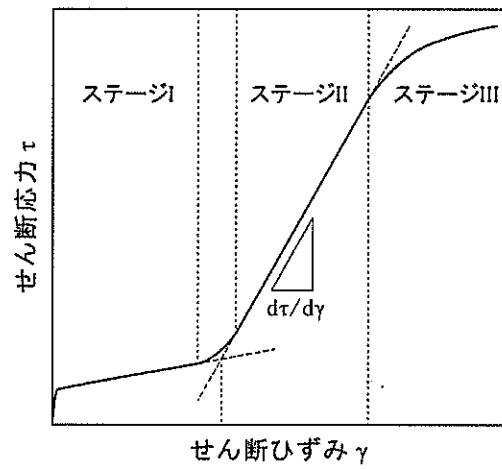


図1

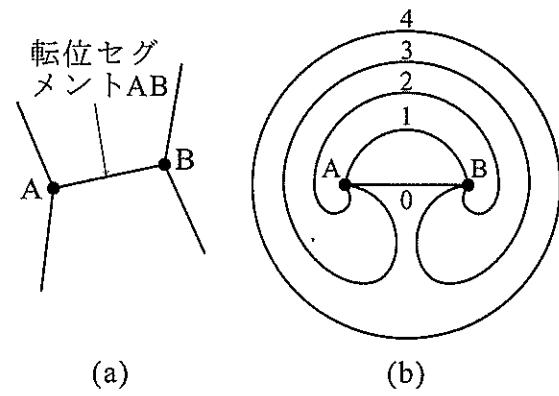


図2

材料基礎学 B

(ウ) を活動させるのに必要な最小限のせん断応力 τ_c は以下のようにして求めることができます。 (ウ) の長さ (固定点 A, B 間の距離) を l とする。図 3 に示すように最初は直線的だった転位 (バーガース・ベクトルの大きさ b) が外部から加えられたせん断応力 τ により図 3 の上方向に張り出して曲率半径 R の円弧形状となったとする。このとき張り出している転位には外部からのせん断応力 τ の作用により、転位線に垂直な方向に単位長さ当たり

(エ) の力が、また固定点 A, B では図中の矢印で示す方向に線張力 $T = \mu b^2/2$ が作用している。これらの力の図 3 鉛直方向のつり合いからせん断応力 τ と曲率半径 R の関係式 $\tau =$ (オ) (解答には μ, v, b, R のうち必要なものを用いること) を得ることができる。長さ l の (ウ) を活動させるのに必要な最小のせん断応力 (臨界応力) τ_c は曲率半径 R が最も (カ) なったときの τ であるので、 τ_c は l の関数として $\tau_c =$ (キ) (解答には μ, v, b, l のうち必要なものを用いること) と求めることができる。

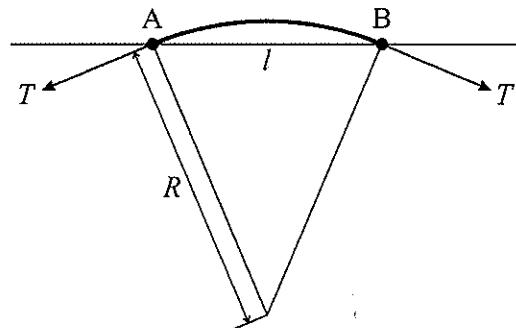


図 3

ステージ I では主として主すべり系の活動により塑性変形が進行する。ステージ I の途中まで変形させた試料を透過電子顕微鏡で観察すると、大量の刃状転位の双極子 (多重双極子) が観察される。刃状転位の多重双極子は図 4 のように異なるすべり面 (ただし互いに平行) の上にある異なる転位源 (S1 と S2) から放出された互いに逆方向に運動する刃状転位間の弾性相互作用により形成される。これらの刃状転位の双極子を構成する転位は互いの運動を妨げるため、塑性変形をさらに進行させるためには印加応力の増加が必要となる。刃状転位の双極子を構成する転位が運動する平行なすべり面間の距離を h とすると、塑性変形の進行に伴って h の平均値が (ク) し、さらなる印加応力の増加につながる。このように主すべり系の転位間の相互作用がステージ I における加工硬化の主な要因と考えられている。



図 4

問 1 <文章>中の (ア) ~ (ク) を適切な語句または数式で埋めよ。

材料基礎学B

問2 ステージIの加工硬化の特徴について、刃状転位の双極子を構成する平行なすべり面上の2本の刃状転位間の弾性相互作用から考える。図5に示すように、刃状転位の双極子を構成する2本の平行な刃状転位（バーガース・ベクトルの大きさ: b ）のうち1本目の刃状転位（刃状転位1）を (x, y, z) 直交座標系の z 軸上に、2本目の刃状転位（刃状転位2）を座標 (x, y) を通り z 軸に平行となるように配置する。

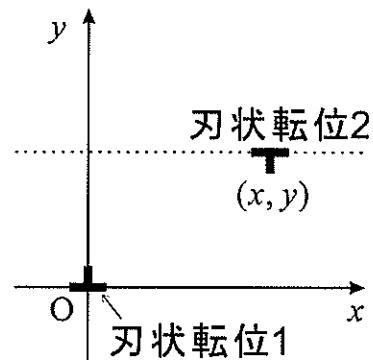


図5

(a) 刀状転位1のバーガース・ベクトルを $\vec{b}_1 = (b, 0, 0)$ 、ライン・ベクトルを $\vec{\xi}_1 = (0, 0, 1)$ としたとき、刀状転位2のバーガース・ベクトル \vec{b}_2 とライン・ベクトル $\vec{\xi}_2$ を答えよ。

(b) 刀状転位1の応力場から刀状転位2に働く x および y 方向の力 F_x, F_y を答えよ。ただし、 (x, y, z) 直交座標系の z 軸上の刃状転位（バーガース・ベクトル $\vec{b} = (b, 0, 0)$ 、ライン・ベクトル $\vec{\xi} = (0, 0, 1)$ ）の応力場は以下のように与えられる。

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

$$\sigma_{xy} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

問3 問2において刃状転位1と刃状転位2のすべり面間の距離が h であるとしたとき、問2(b)で求めた F_x と x の関係を解答欄に図示せよ。ただし図には F_x の極値をすべて含むこと。また刃状転位2が安定平衡および不安定平衡となる x を h を用いて表せ。解答の際には導出過程も詳細に記すこと。

問4 距離 h だけ離れた2つの平行なすべり面上を運動する逆符号の2本の平行な刃状転位がすれ違うのに必要なせん断応力の絶対値の最小値を答えよ。

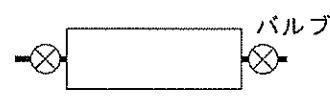
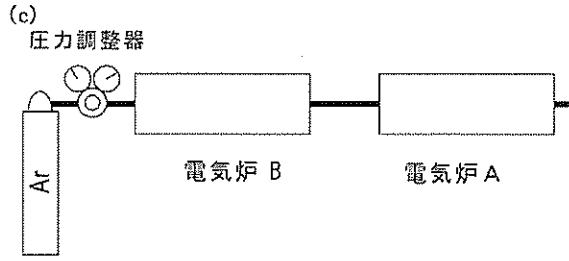
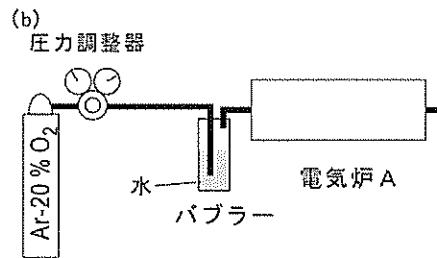
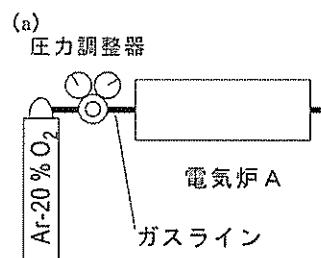
材料基礎学B

[問題2]

熱力学に関する以下の3つの間に答えよ。いずれの間でも速度論的な影響は考えなくてもよいものとする。問題文中の T は絶対温度であり、記号 s, l および g は、それぞれ固体、液体、および気体の状態を示す。気体の標準状態に関しては、例えば 1 atm の完全気体が標準状態のときには ($g, 1\text{atm}$) と表記する。

問1 以下の設問(1)～(6)に答えよ。なお、数値計算が必要な際には気体定数を $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とせよ。

- (1) 図1(a)のように、酸素(O_2)とアルゴン(Ar)を、 O_2 がモルパーセントで 20 % になるように混合した全圧 150 atm のボンベがある。圧力調整器で電気炉 A 内の全圧が 1.00 atm あるいは 0.80 atm となるように調整し、混合気体を電気炉 A 内に流通させた。このときの電気炉 A 内の酸素分圧をそれぞれ答えよ。電気炉 A の温度は室温であり、平衡反応に影響のあるものは何も入っていない。



- (2) 図1(b)のように、圧力調整器と電気炉 A の間に水の入った容器(バブラー)を設置し、混合気体をこの水を通過させた後に何も入っていない電気炉 A 内へ流通させた。水の温度は 343 K であり、その温度での水の蒸発に伴う標準ギブズエネルギー変化は、 H_2O 分子 1 モルあたり $\Delta G^\circ = 3363 \text{ J mol}^{-1}$ である。水の入った容器以降のガスラインならびに電気炉 A は結露防止のため 343 K より高い温度に保温されている。電気炉 A 内の全圧が 1.00 atm あるいは 0.80 atm のとき、電気炉 A 内の酸素分圧をそれぞれ答えよ。

図1

材料基礎学B

(3) 図1(c)のように、電気炉Aの前段に温度1000 Kに保った別の電気炉Bを設置し、電気炉Bに Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の混合物を設置した。電気炉Aには何も入っておらず温度は室温である。また、ボンベを純Arガスに交換し、電気炉内の全圧が1 atmとなるように調整してガスを流通させた。図2に示す等酸素分圧図を参考に電気炉A内のおおよその酸素分圧を答えよ。

(4) 設問(3)で考えたように Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の混合物を設置した電気炉Bの温度を1000 Kに保ったまま、電気炉Aに少量の純Feを設置し、電気炉Aを1500 Kに昇温した。この純Feはどのように変化するか答えよ。

(5) 壓力1 atmの完全気体の酸素と純粹な α Feを標準状態とする1モルの Fe_2O_3 の標準生成ギブズエネルギーが0 ~ 950 Kにおいて以下の一次関数形で与えられる。同じ標準状態の700 Kにおける1モルの Fe_3O_4 の標準生成ギブズエネルギーを図2から求めよ。ただし、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の標準状態はこの温度での安定な状態とし、非化学量論性は無視してよい。



$$\Delta G_f^\circ = -821410 + 262.6T \quad [\text{J}]$$

(6) 図1(d)のように電気炉C内に純Tiとごく微量の TiO_2 を混合し、真空引きした。その後、両端のバルブを閉じて1273 Kに昇温し、この温度で十分に長い時間放置した。この試料を急冷し、試料中の酸素濃度を測定したところ0.2 mass %であった。この試料と平衡する熱力学的な酸素分圧を答えよ。ただし、完全気体1 atmの酸素の化学ポテンシャル($\mu_{\text{O}_2}^{\circ(g, 1\text{atm})}$)と、Tiにおけるヘンリー基準の1重量パーセントの酸素の化学ポテンシャル($\mu_{\text{O}}^{\circ(1\text{mass}\%)} \text{ (1 mass \%)} \text{ (1 mass \%)}$)の差は以下の一次関数形で与えられる。ここで、0.2 mass %は、ヘンリー則の成立範囲とする。

$$\mu_{\text{O}}^{\circ(1\text{mass}\%)} - 0.5 \mu_{\text{O}_2}^{\circ(g, 1\text{atm})} = -583000 + 88.5T \quad [\text{J}]$$

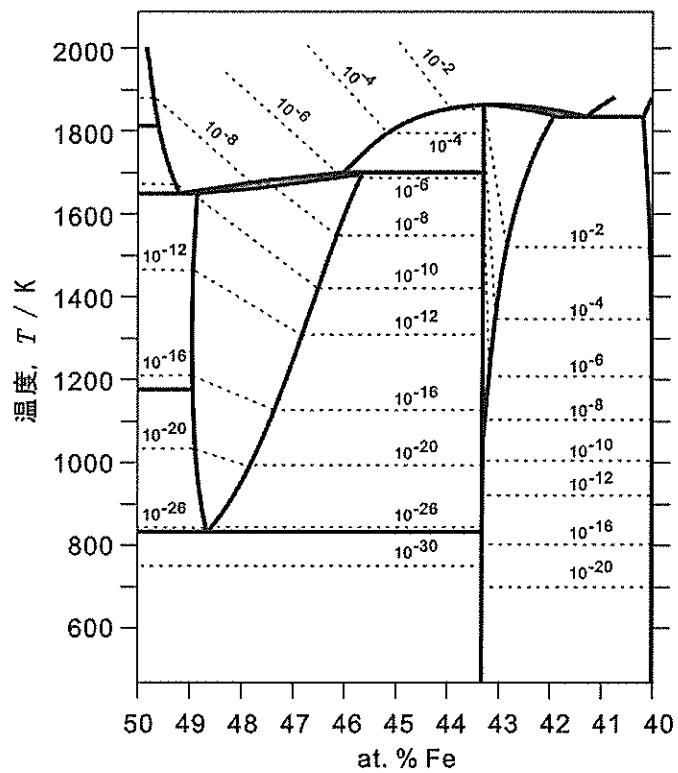


図2 Fe-O系の部分状態図。等酸素分圧線がatmの単位でプロットされている。

材料基礎学 B

問2 図3は縦軸（温度範囲）と横軸（組成範囲）が全て同じである5つの二元系状態図を示す。①の状態図は液相が理想溶体で、固相がある相互作用パラメーターをもつ正則溶体モデルの状態図である。固相は、この正則溶体モデルのままで、液相の正則溶体モデルの相互作用パラメーター(Ω_{liq})のみを仮想的に変化させると、残りの4つの状態図が得られる。液相の相互作用パラメーターの大きい順に並べよ。解答には、そのように考えた理由も記せ。ただし①の状態図は液相が理想溶体であるので、この場合は $\Omega_{liq} = 0$ と考えよ。

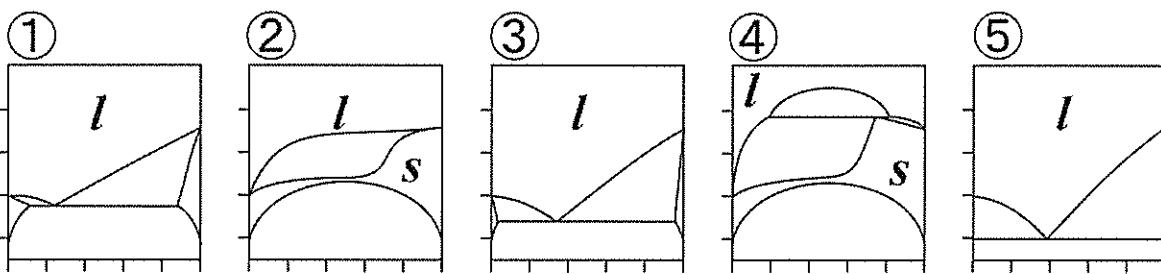


図3

問3 図4は、温度1473 K、全圧1 atmにおけるFe-Cr-O系の三元系状態図である。この状態図に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。ただし、この系には、FCC構造のFeとCrの固溶体ならびにBCC構造のCrとFeの固溶体、 $Fe_{1-\delta}O$ ならびに Fe_3O_4 のFeをCrが部分置換した固溶体、 Cr_2O_3 と Fe_2O_3 の全率固溶体、さらには $O_2(g)$ が存在する。

- (1) 温度1473 Kにおいて、この系に3相平衡はいくつ存在するか。その数を答えよ。
- (2) ここに、酸化物イオン輸率1の固体電解質がある。この固体電解質を用い、図4の状態図中の物質を利用して一番大きな起電力ができるように電池を組むには、どのような酸化還元反応の組み合わせが適当であるか。反応物となる物質の組み合せを答えよ。
- (3) 純Feと純Crを、モル比で $Fe : Cr = 70:30$ で混合し純Arを満たした反応容器に挿入した。これを1473 Kで平衡に達したのを確認し、全圧を1 atmに保ちつつ少しずつ酸素を導入した。平衡論的に反応が進むと考えて、酸素の添加量に対する酸素分圧の変化を熱力学的整合が取れるよう定性的に対数で解答用紙へ記せ。ただし、反応容器中の試料上部の空間は十分に小さく、空間の酸素量は添加した酸素量に比べ無視できるものとせよ。解答の範囲は、酸素のモル分率で0.05～0.585の範囲でよい。また、解答に際して酸素を添加しても酸素分圧が変化しない領域を太線で、それ以外を細線で示せ。

材料基礎学 B

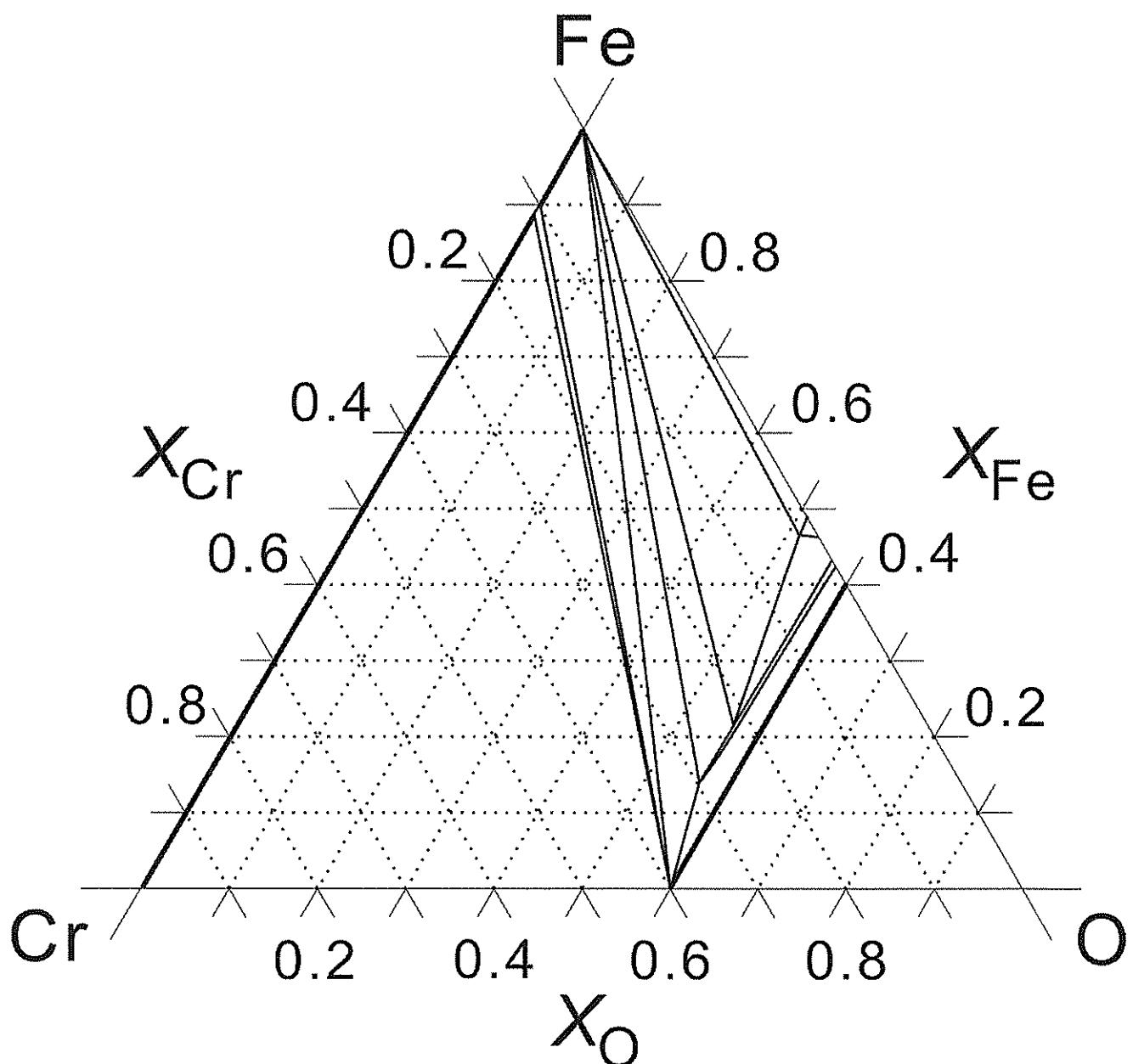


図 4 溫度 1473 K における Fe-Cr-O 系の状態図。

材料基礎学 B

[問題 3]

以下の文章を読み、問 1~7 に解答せよ。

〈文章〉

図 1 に示すような単位胞中に原子 A, B が 1 つずつ存在する 2 次元結晶の電子状態を考える。この結晶の基本並進ベクトルを $\vec{a}_1 = (a, 0)$, $\vec{a}_2 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$ とする。 a は格子定数である。原子 A は原点(0, 0)に、原子 B は原点から $\vec{l} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2$ だけ離れた $\left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{6}a\right)$ に存在している。ベクトル \vec{l} , \vec{m} , \vec{n} は図 1 のように原子 A から最近接の 3 つの原子 B に向かうベクトルとして定義する。

この結晶の逆格子の基本並進ベクトル \vec{b}_1 , \vec{b}_2 は、 a を用いて $\vec{b}_1 = 2\pi \left(\boxed{\text{ア}}, \boxed{\text{イ}} \right)$, $\vec{b}_2 = 2\pi \left(\boxed{\text{ウ}}, \boxed{\text{エ}} \right)$ と求められる。

結晶の端で周期的境界条件を課すと、結晶中の電子の波動関数は $\boxed{\text{オ}}$ 関数で表現できる。2 次元結晶は十分に大きいとする。原子 A, B の電子の波動関数 $\phi_A(\vec{r})$ および $\phi_B(\vec{r})$ を用いてこの $\boxed{\text{オ}}$ 関数を構成すると、波動関数 $\Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r})$, $\Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r})$ を式(1), 式(2)のように定義し、

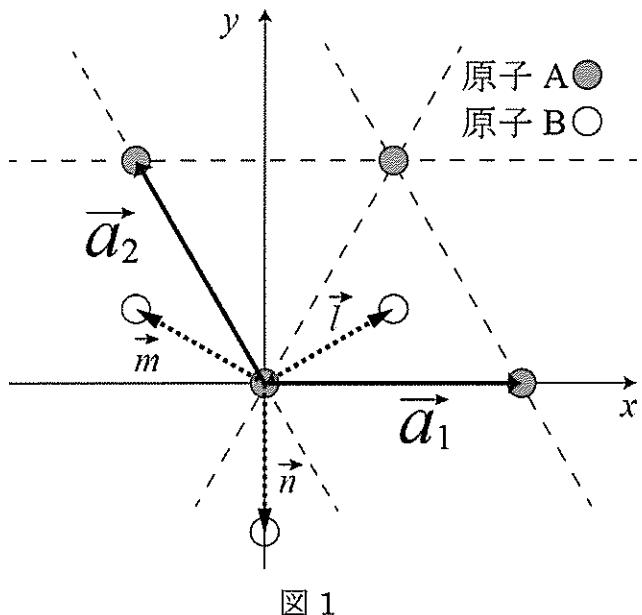


図 1

$$\Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1)$$

$$\Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{l})\} \phi_B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{l}) \quad (2)$$

材料基礎学B

結晶中の電子の波動関数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ を

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = C_A \Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) + C_B \Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3)$$

と書くことができる。ここで \vec{r} は位置ベクトル, \vec{R} は結晶中の各単位胞の原子Aの位置, \vec{k} はこの波動関数の波数ベクトルである。 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ は規格化定数であり, N はこの結晶中の単位胞の数である。また C_A , C_B は一般に複素数の係数である。

この結晶において電子の感じる1電子ハミルトニアンを \hat{H} とすると, \vec{k} における波動関数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ のエネルギーの期待値 $\langle E_{\vec{k}} \rangle$ は [] 力 と書ける。

リツツの変分原理を用いて $\langle E_{\vec{k}} \rangle$ の極小を求めてることで C_A , C_B に関する連立方程式は,

$$\begin{pmatrix} \boxed{\text{キ}} - E(\vec{k}) & \boxed{\text{ク}} \\ \boxed{\text{ケ}} & \boxed{\text{コ}} - E(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

と書くことができる。ここで $E(\vec{k})$ は連立方程式(4)の解として求められる \vec{k} における波動関数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ のエネルギー固有値である。

式(4)を求める際に必要となる各積分は以下の値であるとする。

$$\int \Psi_{A,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = E_A \quad (5)$$

$$\int \Psi_{B,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = E_B \quad (6)$$

$$\int \Psi_{A,\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \Psi_{B,\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (7)$$

$$\int \Psi_{A,\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \Psi_{B,\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (8)$$

材料基礎学 B

$\int \Psi_{A,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{B,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$ および $\int \Psi_{B,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{A,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$ の値に関しては

$$\int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H} \phi_B(\vec{r} - \vec{R}' - \vec{l}) d\vec{r} = \begin{cases} H_{AB} & (\text{原子 A と原子 B が最近接}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (9)$$

$$\int \phi_B^*(\vec{r} - \vec{R} - \vec{l}) \hat{H} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') d\vec{r} = \begin{cases} H_{BA} & (\text{原子 A と原子 B が最近接}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (10)$$

を使用して計算することとする。なお、式(9)と(10)に現れる H_{AB} と H_{BA} の間には $H_{AB} = H_{BA}^*$ の関係がある。また、 \vec{R}' も結晶中の各単位胞の原子 A の位置であり、 $\vec{R} = \vec{R}'$ の場合と $\vec{R} \neq \vec{R}'$ の場合が考えられる。

問 1 \vec{b}_1, \vec{b}_2 を計算し、[ア]～[エ]を埋めよ。また、この結晶の第 1 ブリルアンゾーンの境界を図示せよ。解答欄の点線を適宜利用せよ。解答に際しては、 \vec{b}_1, \vec{b}_2 も併せて書き込み、また、第 1 ブリルアンゾーンの境界の x 軸、 y 軸における座標を求めよ。

問 2 空欄 [オ] を語句で埋めよ。また [カ] を数式で埋めよ。[カ] の解答には波動関数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 、その共役 $\Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})$ 、および \hat{H} を用いよ。

問 3 空欄 [キ] ～ [コ] を数式で埋めよ。解答には $\vec{k}, H_{AB}, H_{BA}, E_A, E_B, \vec{l}, \vec{m}, \vec{n}$ の中から必要なものを用いよ。

問 4 $E_A = E_B = 0$ とする。 \vec{k} におけるエネルギー固有値 $E(\vec{k})$ を $\vec{k}, \vec{a}_1, \vec{a}_2, |H_{AB}|$ を用いて数式で表せ。計算に際しては〈文章〉で示した $\vec{l} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2$ の関係に加えて $\vec{m} = -\frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2$, $\vec{n} = -\frac{1}{3}\vec{a}_1 - \frac{2}{3}\vec{a}_2$ と表されることを使用せよ。

材料基礎学 B

問 5 $E_A = E_B = 0$ とする。第 1 ブリルアンゾーン内の $\vec{k} = s(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ におけるエネルギー固有値 $E(\vec{k})$ を s の関数 $E(s)$ として表せ。 s は $s \geq 0$ の実数のパラメータである。解答には s , $|H_{AB}|$ を用いよ。また、 $E(s)$ の概形を図示し、第 1 ブリルアンゾーンの境界に対応する s の値を書け。解答に際しては基本並進ベクトル \vec{a}_1 , \vec{a}_2 と逆格子の基本並進ベクトル \vec{b}_1 , \vec{b}_2 の内積の値に留意せよ。

問 6 式(4)からわかるように、式(3)の波動関数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ には同じ \vec{k} に対して 2 つのエネルギー固有値が求まり、結果 2 つのエネルギーバンドが存在することになる。 $E_A > E_B$ とすると、この結晶中の電子数がある条件を満たすとき、この結晶はバンド絶縁体（半導体）となる。この結晶がバンド絶縁体（半導体）となっており、温度 0 K において低エネルギー側のエネルギーバンドが完全に電子で占有され、一方、高エネルギー側のエネルギーバンドが完全に非占有となったとする。原子 A および原子 B が結晶中に放出する 1 原子あたりの電子数はいくつか、解答欄に記述せよ。ただし、原子 A, B とも 1 原子あたり 1 つ以上の電子を結晶中に放出するものとする。

問 7 $E_A > E_B$ で、この結晶が問 6 のようにバンド絶縁体（半導体）となっているとき、そのエネルギーギャップは $E_A - E_B$ である。また、フェルミエネルギー（温度 0 K における電子の化学ポテンシャル）は $E_F = \frac{E_A + E_B}{2}$ となる。系の温度が 0 K から上昇した場合、電子の化学ポテンシャル μ はどのように変化すると予想されるか、解答欄の選択肢のうち正しいものを丸で囲み、またその理由をこの結晶において予想される電子状態密度の特徴と関連付けて簡単に説明せよ。なお、フェルミディラックの分布関数 $f(\varepsilon)$ (ε はエネルギー) にはエネルギーの原点を μ としたとき、 $1 - f(\varepsilon) = f(-\varepsilon)$ の関係がある。

平成 31 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 6 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。

白紙

工業数学

[問題1]

関数 $f(t)$ のフーリエ変換 $\mathcal{F}[f(t)] = F(\omega)$ および $F(\omega)$ の逆フーリエ変換 $\mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] = f(t)$ を以下の式(1), (2)で定義する。

$$\mathcal{F}[f(t)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (2)$$

ただし、 t および ω は実数である。以下の間に答えよ。必要に応じて参考資料を参照してよい。

- 問1 $\mathcal{F}[\delta(t)]$, $\mathcal{F}[1]$ および $\mathcal{F}[\cos(at)]$ を求めよ。ただし、 $\delta(t)$ はデルタ関数である。また、 a は正の実数とする。
- 問2 関数 $g_1(t)$ および $g_2(t)$ のフーリエ変換をそれぞれ $G_1(\omega)$, $G_2(\omega)$ とする。このとき、以下の式(3)が成り立つことを示せ。

$$\mathcal{F}[g_1(t)g_2(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_1(u)G_2(\omega - u) du \quad (3)$$

- 問3 式(1)は、フーリエ変換の積分範囲が $-\infty < t < \infty$ であることを表しているが、実際の計測では有限の幅 $-T \leq t \leq T$ (ただし T は正の実数) で積分する。そのため、 $-T \leq t \leq T$ で有限の値をもち $t < -T$, $t > T$ では 0 となる関数 $k(t)$ を関数 $f(t)$ に乗算して、フーリエ変換を行う (このような $k(t)$ を窓関数とよぶ)。すなわち、実際の計測におけるフーリエ変換 $\mathcal{F}_k[f(t)]$ は以下の式(4)で定義される。

$$\mathcal{F}_k[f(t)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(t)k(t)e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

いま、窓関数 $k(t)$ を以下の式(5)とする。

$$k(t) = \begin{cases} 1 - \frac{|t|}{T} & (-T \leq t \leq T) \\ 0 & (t < -T, t > T) \end{cases} \quad (5)$$

$\mathcal{F}[k(t)]$ を求めよ。さらに、 $\mathcal{F}_k[\cos(at)]$ を求めよ。ただし、 a は正の実数であり、 $T = 2n\pi/a$ (n は自然数) とする。

工業数学

[問題2]

$t < 0$ で $f(t) = 0$ である実関数 $f(t)$ のラプラス変換 $F(s) = \mathcal{L}[f(t)]$ は次式で定義される。

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

以下の間に答えよ。必要に応じて参考資料を参照してよい。

問1 $t < 0, t > \lambda$ では0であり、 $0 \leq t \leq \lambda$ では図1のように定義される関数 $\phi(t)$ を考える。

ただし、 $\phi(0) = \phi(\lambda) = 0$ とする。このとき、以下の関数

$$\begin{aligned} f_1(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \phi(t - n\lambda) \\ f_2(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)\phi(t - n\lambda) \\ f_3(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n(n+1)\phi(t - n\lambda) \end{aligned}$$

のラプラス変換がそれぞれ以下の式で表されることを証明せよ。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[f_1(t)] &= \frac{\Phi(s)}{1 - e^{-\lambda s}} \\ \mathcal{L}[f_2(t)] &= \frac{\Phi(s)}{(1 - e^{-\lambda s})^2} \\ \mathcal{L}[f_3(t)] &= \frac{\Phi(s)}{(1 + e^{-\lambda s})^2} \end{aligned}$$

ただし、 $\Phi(s) = \mathcal{L}[\phi(t)]$ は $\phi(t)$ のラプラス変換である。参考に関数 $f_1(t)$ を図2に示す。

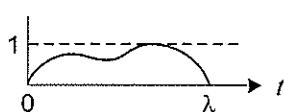


図1

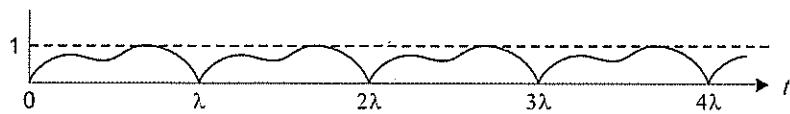


図2

工業数学

問2 図3のように、バネ定数 $k = 1$ のバネに結ばれた質量 $m = 1$ の質点に大きさ 1, 時間幅 T の矩形パルス型の力 $F(t)$ を作用させることを考える。このとき、時刻 t における質点の位置 $x(t)$ が従う運動方程式は、バネが自然長であるときを $x = 0$ とすると、

$$\frac{d^2x}{dt^2} + x = F(t) = \theta(t) - \theta(t-T)$$

である。ただし、 $\theta(t)$ は単位階段関数であり以下のように定義される。

$$\theta(t) \equiv \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t \geq 0) \end{cases}$$

初期条件を $\left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = 0, x(0) = 0$ として $t \geq 0$ における $x(t)$ を求めよ。

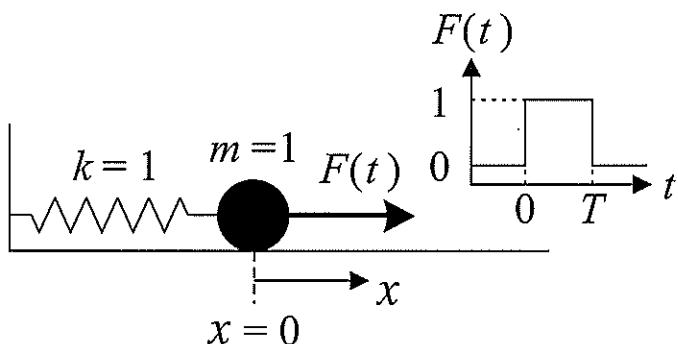


図3

工業数学

[問題3]

ある行列 A がその複素転置行列 A^\dagger と等しい場合 ($(A)_{ij} = (A)_{ji}^*$, ただし * は複素共役を表す), A をエルミート行列とよぶ。いま, $N \times N$ のエルミート行列 \mathcal{H} を考え, その固有値と固有ベクトルをそれぞれ $\lambda_1, \dots, \lambda_N, v_1, \dots, v_N$ とする。固有ベクトルは正規直交基底をなし, 固有値に縮退は無いとする。すなわち,

$$\mathcal{H}v_k = \lambda_k v_k, \quad v_k^\dagger v_l = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & (k = l) \\ 0 & (k \neq l) \end{cases}, \quad \lambda_k \neq \lambda_l \quad (k \neq l) \quad (1)$$

である。また, 固有ベクトルの正規直交性から $v_k^\dagger \mathcal{H} v_l = \lambda_l \delta_{kl}$ が得られる。以下の間に答えよ。

問1 \mathcal{H} の固有値 λ_k は実数であることを示せ。

問2 0 でないベクトル $u = \sum_{k=1}^N \alpha_k v_k$ が与えられたとき, \mathcal{H} の固有値 λ_k のうちの最小のもの λ_{\min} がとり得る範囲 $\lambda_{\min} \leq A$ が求まる。 A を $u, u^\dagger, \mathcal{H}$ を用いて表せ。

次に, \mathcal{H} と新たな $N \times N$ のエルミート行列 \mathcal{V} および実数 ε でつくられる

$$\mathcal{J} = \mathcal{H} + \varepsilon \mathcal{V} \quad (2)$$

を考える。 \mathcal{J} の固有値と固有ベクトルを $\eta_1, \dots, \eta_N, w_1, \dots, w_N$ とし, w_1, \dots, w_N も v_1, \dots, v_N 同様, 正規直交基底をなすとする。すなわち,

$$\mathcal{J}w_k = \eta_k w_k, \quad w_k^\dagger w_l = \delta_{kl} \quad (3)$$

である。 ε が微小量であるとして, η_k, w_k を ε で展開して次式のように1次までとる。

$$\eta_k = \lambda_k + \varepsilon \eta_k^{(1)}, \quad w_k = v_k + \varepsilon w_k^{(1)} \quad (4)$$

ここで, $w_k^{(1)}$ は v_1, \dots, v_N で展開でき,

$$w_k^{(1)} = \sum_{l=1}^N \beta_{kl} v_l \quad (5)$$

と表される。式(2), (4)を式(3)に代入したものは ε の値によらず成り立つ。以下の間に答えよ。

工業数学

問 3 $\eta_k^{(1)}$ および式 (5) の展開係数のうち $k \neq l$ の β_{kl} を $\lambda_1, \dots, \lambda_N, v_1, \dots, v_N, v_1^\dagger, \dots, v_N^\dagger$, v を用いて表せ。導出過程も示せ。

問 4 式 (5) の展開係数 β_{kl} のうち $k = l$ の β_{kk} は一意には決まらないが、 w_k の規格化条件 $w_k^\dagger w_k = 1$ からとり得る値の条件が決まる。その条件を β_{kk} および β_{kk}^* を用いて表し、その条件を満たす β_{kk} の例を 1 つ示せ。

工業数学

[参考資料]

1. デルタ関数 $\delta(t)$ の性質

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t_0) f(t) dt = f(t_0) \quad (t_0 \text{は実数})$$

$$\delta(t) = 0 \quad (t \neq 0)$$

2. フーリエ変換 \mathcal{F} の性質

$\mathcal{F}[f(t)] = F(\omega)$, $\mathcal{F}[g(t)] = G(\omega)$ と表すとき,

$$\mathcal{F}[\alpha f(t) + \beta g(t)] = \alpha F(\omega) + \beta G(\omega) \quad (\alpha, \beta \text{は任意の複素数})$$

$$\mathcal{F}[f(t)e^{i\omega_0 t}] = F(\omega - \omega_0) \quad (\omega_0 \text{は実数})$$

3. ラプラス変換 \mathcal{L} の性質

λ を正の実数とし, $\mathcal{L}[f(t)] = F(s)$, $\mathcal{L}[g(t)] = G(s)$ と表すとき,

$$\mathcal{L}[\alpha f(t) + \beta g(t)] = \alpha F(s) + \beta G(s) \quad (\alpha, \beta \text{は任意の複素数})$$

$$\mathcal{L}[f(t - \lambda)] = e^{-\lambda s} F(s)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{d}{dt} f(t)\right] = sF(s) - f(0)$$

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(\tau) d\tau\right] = \frac{1}{s} F(s)$$

4. ラプラス変換表

$f(t)$	1	t	$e^{-\alpha t}$	$\sin t$	$\cos t$
$F(s)$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{s^2}$	$\frac{1}{s + \alpha}$	$\frac{1}{s^2 + 1}$	$\frac{s}{s^2 + 1}$