

専門科目（午後）  
材料工学 A, B  
物質科学創造 A, B  
材料物理学 B, C

19 大修  
時間 午後1時30分～午後4時

## 注意事項

1. 本専門科目試験には、「材料工学A・物質科学創造A・材料物理学B」（金属材料系）および「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」（無機材料系）の2種類の試験問題がある。志願の際に届け出た専門科目（金属材料系もしくは無機材料系）の試験問題を選択すること。
2. 問題用紙は切り離さないこと。
3. 解答用紙は「材料工学A・物質科学創造A・材料物理学B」（金属材料系）と「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」（無機材料系）とに分かれている。解答は全て選択した専門科目（金属材料系もしくは無機材料系）の解答用紙に記入すること。問題用紙に解答を記入しても採点されないので、注意すること。
4. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

専門科目 (午後)

材料工学 A

物質科学創造 A

材料物理学 B

19 大修

時間 午後 1 時 30 分～午後 4 時

材料工学 A ・ 物質科学創造 A ・ 材料物理学 B

(金属材料系)

### 注意事項

1. この試験問題は、専門科目「材料工学 A ・ 物質科学創造 A ・ 材料物理学 B」の共通問題である。受験票に記載されている専門科目であることを確認すること。
2. 以下の 6 題全てについて解答せよ。
3. 解答は全て専門科目「材料工学 A ・ 物質科学創造 A ・ 材料物理学 B」(金属材料系)の解答用紙に記入すること。問題用紙に解答を記入しても採点されないので、注意すること。
4. 解答は 1 問題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
5. 各解答用紙には必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
6. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

1. 凝縮相（固体や液体）中の原子間の相互作用は複雑なので、その構成成分の活量はそれと平衡する気相中の成分の蒸気圧を用いて表している。凝縮相の構成成分の化学ポテンシャルと活量について、以下の設問に答えよ。なお、式の導出過程を明記せよ。ただし、文中の対数（ $\ln$ ）は自然対数である。また、気体定数を  $R$ 、絶対温度を  $T$  とせよ。

問 1. 一定温度（ $T$ ）におけるギブズエネルギー（ $G$ ）の圧力（ $p$ ）依存性は  $dG = Vdp$  で与えられる。ここで、 $V$  は体積である。

(1)  $n$  mol の完全気体からなる系について、圧力  $p$  の状態のギブズエネルギーを、標準状態の圧力（ $p^\circ : 1 \text{ bar}$ ）と標準モルギブズエネルギー（ $G_m^\circ$ ）を用いて表せ。

(2) 完全気体の化学ポテンシャルは  $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$  と表される。ここで、 $\mu^\circ$  は標準化学ポテンシャルと呼ばれ、 $G_m^\circ$  に等しい。(1)の結果をもとにして、この式を導出せよ。

問 2. 凝縮相の構成成分の化学ポテンシャルを、それと平衡する気体成分の蒸気圧と関係付けよう。

(1) 全圧 1 bar, 温度  $T$  において、純粋な液体 A と平衡する気相中の気体 A の蒸気圧は  $p_A^*$  である。純粋な液体 A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(l)}^\circ$ ）と気体 A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}$ ）との関係を表せ。また、気体 A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}$ ）を気体 A の標準化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}^\circ$ ）と気体 A の蒸気圧（ $p_A^*$ ）とを用いて表せ。

(2) 全圧 1 bar, 温度  $T$  において、液体 A と液体 B の混合物と平衡する気相中の気体 A の蒸気圧は  $p_A$  である。混合液体中の A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(l)}$ ）と気体 A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}$ ）との関係を表せ。また、気体 A の化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}$ ）を気体 A の標準化学ポテンシャル（ $\mu_{A(g)}^\circ$ ）と気体 A の蒸気圧（ $p_A$ ）とを用いて表せ。

問 3. 問 2 の結果から  $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\circ + RT \ln a_A$  を導け。なお、液体中の成分 A の活量は  $a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$

と定義されている。

2. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

図 2-1 は 25℃ の NaCl 水溶液中で測定された鉄の分極曲線(電流密度—電位曲線)である。図中の  $E_{\text{corr}}$  は、標準水素電極を基準としたときの鉄の腐食(自然)電位を表す。ここで、「鉄を分極する」ということは、鉄電極と第 2 の電極(対極と呼ぶ)間に外部から電圧を印加し、鉄の電位を  $E_{\text{corr}}$  からずらすことを意味する。図 2-1 は、鉄電極を分極したときに鉄電極と対極間に流れる電流の密度の絶対値  $|i|$  を分極した電位  $E$  に対してプロットしたものである。

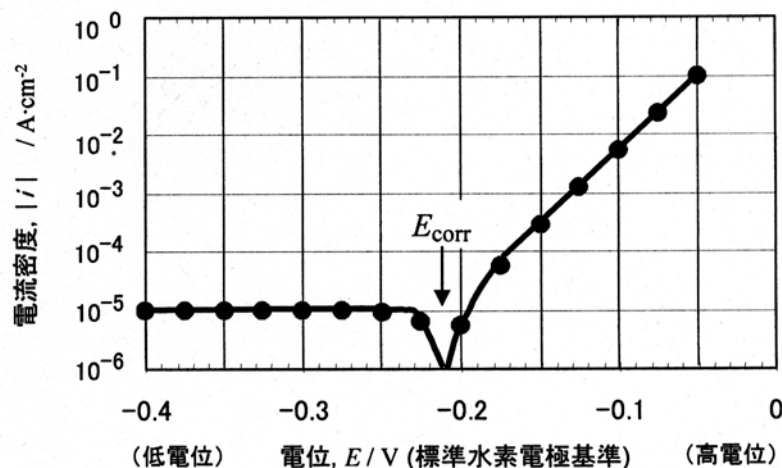


図 2-1 NaCl 水溶液中での鉄の分極曲線 (25℃)

鉄を  $E_{\text{corr}}$  から高電位側に分極すると、(1) 鉄が酸化されイオン化する反応が起きる。この反応は、(①)過程が律速するため、高電位に分極するほど反応速度は大きくなる。この反応による酸化電流密度  $i_a$  は次式で与えられる。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \quad [1]$$

ここで、 $i_{\text{corr}}$  は腐食電流密度と呼ばれ、鉄の腐食速度を電流密度として表したものである。 $\eta$  は鉄を分極するために外部から印加した電圧 ( $\eta = E - E_{\text{corr}}$ ) に対応する。その他、 $\alpha_a$  は移動係数、 $F$  はファラデー定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

一方、 $E_{\text{corr}}$  から低電位側に分極すると、水溶液中に溶解している(2) 酸素分子の還元反応が起きる。この還元反応は、酸素分子の溶解度が低いため、酸素分子の(②)過程が律速段階となる。そのため分極電位を変化させても電流密度は変化しない。この一定値を示す還元電流  $i_c$  ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) は、(②) 限界電流と呼ばれ、ファラデー定数  $F$  ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、酸素分子の拡散係数  $D_O$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )、溶液中の酸素分子の濃度  $C_O$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、定常拡散層の厚さ  $\delta$  (cm) により、次式で与えられる。

$$i_c = (\text{③}) \quad [2]$$

測定できる電流密度  $i$  は、[1]式の鉄の酸化電流密度  $i_a$  と[2]式の酸素分子の還元電流密度  $i_c$  の和 ( $i = i_a + i_c$ ) となる。ただし、電流の符号は、 $i_a$  が正、 $i_c$  が負である。図 2-1 の分極曲線は、この電流密度の絶対値  $|i|$  を電位  $E$  に対してプロットしたものである。

- 問 1. 下線部(1)および(2)の電気化学反応式を書け。
- 問 2. 括弧① ~ ③に入る適当な語句あるいは式を書け。
- 問 3. 図 2-1 の酸化電流の直線部から、移動係数  $\alpha_a$  を求めよ。  
ただし、 $(2.303RT/F) = 0.060 \text{ V}$  とせよ。
- 問 4. この水溶液中に溶解している酸素分子の濃度  $C_O$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) を概算せよ。  
ただし、 $F = 1 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $D_O = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\delta = 0.01 \text{ cm}$  とせよ。
- 問 5. 図 2-1 から、腐食電流密度  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) を求めよ。
- 問 6. 問 5 で求めた  $i_{\text{corr}}$  から、1 年間の鉄の腐食量 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) を概算せよ。  
ただし、鉄の原子量 = 56、 $F = 1 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、1 年 =  $3 \times 10^7 \text{ s}$  とせよ。

3. 以下の文章を読み、( ) 内の語句や数字のうち最も適当なものをひとつ選んで解答用紙に記せ。解答にあたっては( ) 内の番号(①～⑳)を明記すること。

型を用いて製品に形状を与える加工法を素形材加工といい、できた製品を素形材と呼ぶ。液体金属を型に流し込み、凝固させて形状を与えるのが(① 鑄造, 溶射, 重合)であり、砂型や金型を利用する方法のほか、液体金属をピストンで加圧し、金型へ急速充填する(② レオキャスト, ダイカスト, グラビティーキャスト)と呼ばれる方法がある。金属等の粉末を添加物と混合、成形して焼結する方法が粉末冶金法である。また、塊状の金属素材を強靱な金型工具で圧縮変形させて加工する方法を(③ 鍛造, 深絞り, 圧延)という。

金属を冷間加工すると、変形の進行に伴い転位の増加とそのからみあいにより加工硬化する。冷間加工材を加熱すると、転位の再配列や対消滅が生じる。これを(④ スプリングバック, 回復, 復元)という。さらに加熱するとある温度を境にして大幅な原子の再配列が起こり、格子欠陥や内部ひずみが大幅に低減し、材料は軟化する。これを(⑤ 再溶解, 再結晶, 溶体化)という。

形状記憶合金とは、変形後に加熱することにより自発的に変形前の形状に戻る合金を指す。このような形状記憶現象は、母相が(⑥ ベイナイト変態, マルテンサイト変態, マッシュ変態)する合金の一部に見られるものである。形状記憶合金としては、Ni-Ti 系, Cu 系, Fe 系等があるが、このうち医療分野には(⑦ Ni-Ti 系, Cu 系, Fe 系)がよく利用されている。

マグネシウムは、その密度がアルミニウムの約(⑧  $2/3$ ,  $1/2$ ,  $1/3$ ), 鉄の約(⑨  $1/3$ ,  $1/5$ ,  $1/10$ )と構造用実用金属中最も軽く、高比強度, 高比剛性を示す。マグネシウムは冷間加工性が低い。この原因はマグネシウムが(⑩ 体心立方構造, 面心立方構造, 六方最密構造)であり、底面, 柱面, 錘面の3つのすべり面を有するものの、(⑪ 底面すべり, 柱面すべり, 錘面すべり)以外は高温にならないと活動しないためである。

アルミニウムは活性な金属であり、酸素の存在により酸化する。しかし、表面に形成される緻密な(⑫ アルミナ, GP ゾーン, ボーキサイト)が、さらなる酸化を防止する。酸化皮膜を人工的に形成させる(⑬ アルミナイジング, アルマイト, アトマイズ)処理を行うことにより、さらに耐食性を高めることができる。アルミニウムは、(⑭ 体心立方構造, 面心立方構造, 六方最密構造)をもち、低温においても、一般の炭素鋼のような(⑮ ぜい性破壊, 延性破壊, せん断破壊)を起こさない。

アルミニウム合金の高強度化の多くは時効析出によって達成される。時効析出のための熱処理は、溶体化処理→焼入れ→時効処理の操作からなる。鋳物に対して行われる溶体化処理は、凝固時に晶出した(⑯ 非平衡相, アモルファス相, 準結晶相)を固溶化させ、冷却時に析出した析出相を再固溶させることを目的としている。展伸材における溶体化処理は、熱間加工や中間焼なましなどで析出した相を再固溶させて、高温で組成が均一な固溶体を得るために行う。焼入れは、溶体化による高温状態を室温にまでもちきたし、(⑰ 過飽和固溶体, 全率固溶体, 侵入型固溶体)を得るために水中に急冷する操作で、温水や油中に焼入れる場合もある。(⑰)は不安定なため室温で長時間保持すると相分解を生じる。これを自然時効という。さらに、析出を促進するため150～200℃程度の高温に加熱する時効処理のことを特に(⑱ 亜時効, 過時効, 人工時効)と呼ぶ。また、溶体化処理後、低温で予備時効を行ったあと(⑱)を施す処理を(⑲ 復元処理, 二段時効, サブゼロ処理)という。これにより、たとえばAl-Zn-Mg系合金では、析出相(中間相)が微細化し、結晶粒界近傍の(⑳ フェライト帯, 無析出帯, リューダース帯)の幅も減少するため合金の強度や延性が向上する。

4. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

図 4-1 は Fe-Fe<sub>3</sub>C 系状態図の一部を模式的に示したものである。鋼は A<sub>3</sub> 線（線分 ab）及び A<sub>cm</sub> 線（線分 bc）より上側の温度に保持すると、組織は図中に模式的に示すように（①）単相となる。その温度から徐冷し、この状態図にしたがって形成する組織を標準組織という。炭素量 0.8mass% の共析鋼を X の温度から徐冷し、b 点（727℃）に達すると（②）と（③）に分解する。この時、（②）に固溶する炭素濃度は図中の d 点となり、その値は約（④）mass% である。一方、（③）の結晶構造は（⑤）であり、その炭素濃度は温度に依存せず約 6.7mass% である。この変態によって得られる組織は数百倍で観察するとしま模様を呈し、この組織を（⑥）とよぶ。

炭素量 0.4mass% の炭素鋼を Y の温度から徐冷すると、T<sub>1</sub> 温度で A<sub>3</sub> 線と交わり、e 点の炭素濃度をもつ（②）が粒界から生成する。さらに温度が低下すると（①）の質量分率は次第に減少するとともに、その炭素濃度は A<sub>3</sub> 線に沿って増加し、温度が f 点

（727℃）の直上に達したときはほぼ（⑦）mass% となる。一方、T<sub>1</sub> 温度で析出した（②）の炭素濃度は線分（⑧）に沿って変化する。温度が f 点に達すると、（①）は共析鋼と同様の分解反応を起こし、既に析出した（②）には変化は起らずそのままである。なお、三角形 abd の間で生成する（②）を（⑨）とよび、（⑥）中のそれと組織上区別する。一方、Y の温度から室温まで急冷すると（⑩）が起る。

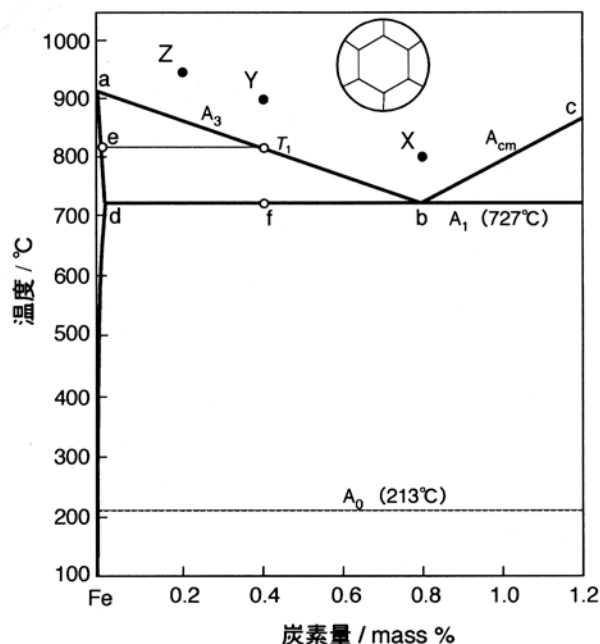


図 4-1 Fe-Fe<sub>3</sub>C 系状態図の一部

問 1. （①）～（⑩）に相応しい語句、数字を書け。

問 2. 図中の A<sub>0</sub> 線で表わされる温度は何を意味するか記せ。

問 3. 共析鋼を X 点から室温まで徐冷した場合について下記の問いに答えよ。

（1）（②）と（③）の質量分率  $W_2$  と  $W_3$  を求めよ。

なお、（②）の固溶炭素量は無視できるものとする。

（2）（②）と（③）の体積分率  $V_2$  と  $V_3$  を求めたい。各相の密度をそれぞれ  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  とし、 $V_2$  を求める式を書け。

（3）図中の組織を変態前の組織として、得られる組織を模式的に描け。

問 4. 0.4mass% の炭素鋼を Y 点から徐冷した場合について下記の問いに答えよ。

なお、（②）の固溶炭素量は無視できるものとする。

（1）図中の組織を変態前の組織として、f 点直上における組織を模式的に描け。

（2）室温まで冷却した組織を模式的に描け。

（3）（1）における（⑨）の質量分率を求めよ。

（4）（2）における（⑥）中の（②）の質量分率を求めよ。

（5）（2）における（②）の全質量分率を求めよ。

問 5. 0.2mass% 炭素鋼を図中の Z 点から 800℃ まで徐冷し、そこから急冷した。図中の組織を変態前の組織とし、得られる組織を模式的に描き、そのようになる理由を記せ。

5. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

図 5-1 は縦軸を温度、横軸を組成 (mol%, 以下%と表記する) とした Mn-Ti 二元系の Ti 側の平衡状態図の模式図である。この状態図には相として、L,  $\text{TiMn}_2$ ,  $\alpha\text{TiMn}$ ,  $\beta\text{TiMn}$ ,  $\alpha\text{Ti}$ ,  $\beta\text{Ti}$  がある。また、図 5-2 は、図 5-1 の一部の拡大図である。

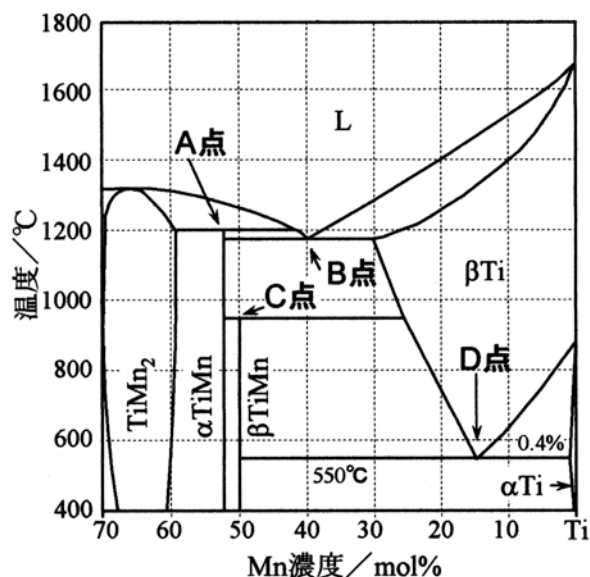


図 5-1 Mn-Ti 平衡状態図

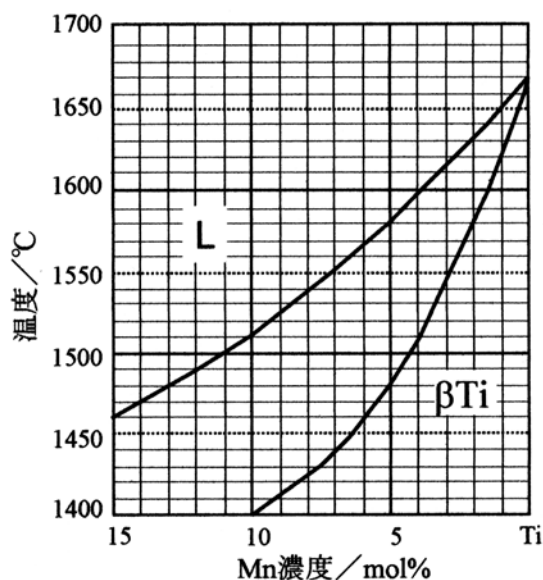


図 5-2 図 5-1 の一部の拡大図

問 1.

図 5-1 の (a) A 点, (b) B 点, (c) C 点 における不変系反応について、不変系反応の名称, 反応式, 反応温度, 反応時の各相の組成, を読み取り、下の例のように記せ。

(例) D 点

○不変系反応: 共析反応      ○反応式:  $\beta\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{Ti} + \beta\text{TiMn}$       ○反応温度: 550°C

○組成:  $\beta\text{Ti}$ : 85%Ti-15%Mn,  $\alpha\text{Ti}$ : 99.6%Ti-0.4%Mn,  $\beta\text{TiMn}$ : 50%Ti-50%Mn

問 2.

次の(d)から(f)の組成の液体を徐冷したところ、凝固が始まった。それぞれの凝固開始時の 温度, 初晶の相, および, 初晶の組成 を示せ。なお、過冷却は無視できるものとする。

(d) 80%Ti-20%Mn, (e) 90%Ti-10%Mn, (f) 96%Ti-4%Mn

問 3.

組成が 80%Ti-20%Mn の合金棒を原料として、純度 99%以上の Ti を得たい。問 2 を参考にし、どうすれば純度 99%以上の Ti が得られるか、その プロセスの原理, 具体的な方法, および, その結果どの程度の純度の Ti が得られるか について、簡潔に説明せよ。必要ならば図を用いてもよい。

6. 図 6-1 に示すように、面心立方晶金属単結晶から板状試験片を切り出して鏡面研磨を施した後、一軸引張変形させた。次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

問 1. 引張方向 A (黒丸) と試験片表面の法線方向 B (白丸) を図 6-2 の(001)ステレオ投影図中に示す。

- (1) 降伏は主すべり系の活動によって起こった。主すべり系のすべり面とすべり方向を答えよ。
- (2) 法線方向 B を持つ試験片表面には、主すべり系のすべり線がどのように観察されるか、理由を付して説明せよ。
- (3) 引張軸を固定している試験では、引張変形が進行するにつれて試験片の結晶方位が引張軸に対して相対的に回転する。このとき、主すべり系に次いで活動を開始するすべり系のすべり面とすべり方向を答えよ。ただし、交差すべりは考えないものとする。

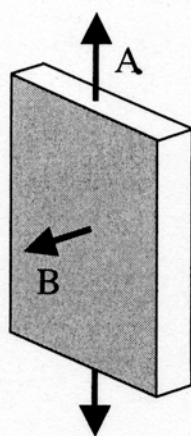


図 6-1 単結晶試験片の見取り図

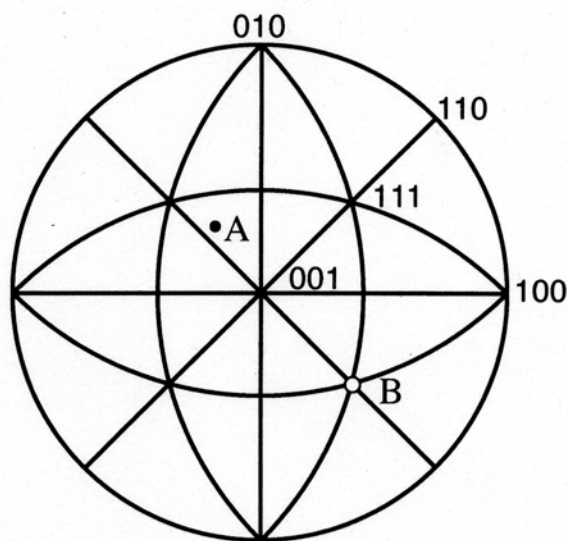


図 6-2 (001)ステレオ投影図

問 2. 臨界分解せん断応力が  $1.5\text{MPa}$  のときにこの単結晶は降伏した。以下では、曲率半径  $r$  の曲線転位の形を安定に保つために必要なせん断応力  $\tau$  が  $\tau = \mu b / (2r)$  で与えられると考えよ。ここで、 $\mu$  は剛性率、 $b$  はバーガースベクトルの大きさであり、 $\mu = 5 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 、 $b = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$  とし、以下の解答はすべて数値で求めよ。

- (1) すべり転位が 2 つのピン止め点の間を半円形に張り出したときに降伏が起こると考えたとき、ピン止め点同士の間隔を求めよ。
- (2) 変形前の単結晶中には転位が均一に分布しているとし、そのうちの林立転位がすべり転位のピン止め点として働くものと仮定する。このとき、上の結果から、変形前の単結晶中の全転位密度を見積もり、 $\text{m}^{-2}$  を単位として解答せよ。
- (3) この単結晶中に、体積率が 1% となるように微細な酸化物粒子を多数含ませることによって分散強化を図った。その結果、臨界分解せん断応力は 10 倍に増加した。簡単のため、分散させた酸化物粒子は全て同じ大きさの球形と考えて、酸化物粒子の直径を推定せよ。ただし、すべり面上での粒子間隔  $L$ 、体積率  $f$ 、粒子直径  $d$  の間には、 $L = d / \sqrt{2f}$  の関係が成り立つものとする。また、考察の途中で必要ならば、林立転位による強化は無視し、 $L$  は  $d$  に比べて十分大きいと考えてよい。