

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

20 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・材料物理科学 B」（金属材料系）および「材料工学 B・物質科学創造 B・材料物理科学 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・材料物理科学 B」（金属材料系）と「材料工学 B・物質科学創造 B・材料物理科学 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）

20 大修

材料工学A

時間 午後1時30分～午後4時

物質科学創造 A

材料物理学 B

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。ただし、問題6については、最終ページにある指定された用紙を用いること。
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. 次の文章を読み、以下の問1～問3に答えよ。

合金の内部酸化は、表面から金属中に固溶した酸素が、内部に拡散しながら、酸素との親和性の強い成分と反応し、金属酸化物を析出する現象であり、高温腐食や表面処理の分野で重要である。

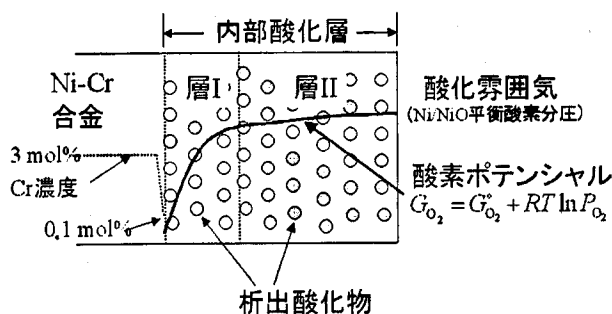


図 1-1 Ni-Cr 合金の内部酸化組織

Ni-3 mol%Cr 合金を Ni と NiO との平衡酸素分圧を有する雰囲気中、1000 K で内部酸化したときの断面組織の模式図を図 1-1 に示す。金属中に酸素は原子状 (O) で固溶している。また、NiO-Cr₂O₃ 系の間接化合物は NiCr₂O₄ のみである。表 1-1 に関する物質の 1000 K における標準モルギブズエネルギーを示す。固溶酸素のモルギブズエネルギー、 G_O 、と酸素分子のモルギブズエネルギー (酸素ポテンシャル)、 G_{O_2} 、との間には $2G_O = G_{O_2}$ なる関係がある。計算に際して、気体定数は $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、 $\ln(x) = 2.3 \log(x)$ とせよ。

表 1-1 1000 K における種々の物質の標準モルギブズエネルギー ($G_i^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$)

$G_{O_2}^\circ$	G_{Ni}°	G_{NiO}°	G_{Cr}°	$G_{Cr_2O_3}^\circ$	$G_{NiCr_2O_4}^\circ$
-220.9	-45.0	-304.7	-37.0	-1,281.6	-1,605.7

(気体の標準状態は 1 bar とする。)

- 問 1. 内部酸化層は酸素ポテンシャル分布に対応して、異なる酸化物が析出している層 I および層 II からなる。層 I および層 II 内の析出酸化物を答えよ。
- 問 2. 合金/層 I 界面における酸化物の析出について、反応式を示し、この界面における平衡酸素分圧 (P_{O_2}) を求めよ。解答は $\log(P_{O_2} / \text{bar})$ の形で、小数点以下 1 桁まで示せ。
- なお、界面における合金側の Cr 濃度は 0.1 mol% まで低下しているものとし、合金中の Cr の活量は、そのモル分率に等しいとする。
- 問 3. 層 I/層 II 界面における酸化物の析出について、反応式を示し、この界面における平衡酸素分圧 (P_{O_2}) を求めよ。解答は $\log(P_{O_2} / \text{bar})$ の形で、小数点以下 1 桁まで示せ。
- なお、層 I および層 II の金属部分における Cr 濃度は極めて低く、無視できるものとする。

2. 次の文章を読み、以下の問1～問5に答えよ。

金属の電位-pH図は、縦軸に電極電位（以後、単に電位と呼ぶ）を、横軸にpHをとり、その図中に金属、イオン、水酸化物（あるいは酸化物）などの安定領域を描き込んだ図である。

25℃の鉄の電位-pH図を図2-1に示す。図中のFeと書かれた領域は鉄が腐食しない領域で「不動態」領域と呼ばれる。一方、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 HFeO_2^- と書かれたイオンの安定領域を「活性態」領域、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と書かれた水酸化物の安定領域を「不動態」領域と呼び、これらの領域では鉄は腐食する。

以上、材料側（金属）の安定状態について述べたが、金属の腐食反応は材料と環境の組み合わせにより進行する。従って、金属材料が腐食するか否かを判断するためには、環境中の酸化剤が酸化力を発揮する領域、言い換えると、酸化剤自身が還元される領域も電位-pH図中に描き込む必要がある。最も一般的な酸化剤である水素イオンと酸素の酸化還元平衡線をそれぞれ点線(a)と点線(b)で図中に示す。すなわち、水素イオンは点線(a)より下の領域で酸化剤として働き、酸素は点線(b)より下の領域で酸化剤として働く。

問1. Fe^{2+}/Fe の境界線①を決定する平衡反応は次式で表される。



境界線①の電位 E (V)をネルンストの式により表せ。ただし、気体定数を R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)、温度を T (K)、ファラデー定数を F (C mol^{-1})、Feの活量を1、 Fe^{2+} の活量を $[\text{Fe}^{2+}]$ 、反応(1)の標準ギブズエネルギー変化を $\Delta G^\circ_{(1)}$ (J mol^{-1})とせよ。

問2. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ の境界線②を決定する平衡反応は次式で表される。



境界線②のpHを反応(2)の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(2)}$ (J mol^{-1})により表せ。ただし、気体定数を R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)、温度を T (K)、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と H_2O の活量を1、 Fe^{3+} の活量を $[\text{Fe}^{3+}]$ とし、 $\ln(x) = 2.3 \log(x)$ とせよ。

問3. 図2-2、図2-3は、それぞれ金属M1と金属M2の「不動態」、「活性態」、「不動態」領域を電位-pH図中に描き込んだ図である。金属M1と金属M2として最も適切なものを次の中から選べ。また、その理由も述べよ。 【銅 ニッケル アルミニウム ナトリウム 亜鉛】

問4. $0 < \text{pH} < 14$ の範囲で、水素イオンと酸素は、3種類の金属（鉄、金属M1、金属M2）の腐食に対して酸化剤として働くか。それぞれの金属について答えよ。また、そのように判断した理由を書け。ただし、図2-2と図2-3中の点線(a)、(b)は図2-1の点線(a)、(b)と同じものである。

問5. 鉄と金属M1を電気的に接続して $\text{pH}=1$ の硫酸溶液に浸した。単独で浸した場合と比べ、両金属の腐食速度はどのように変化するか説明せよ。また、その理由についても述べよ。

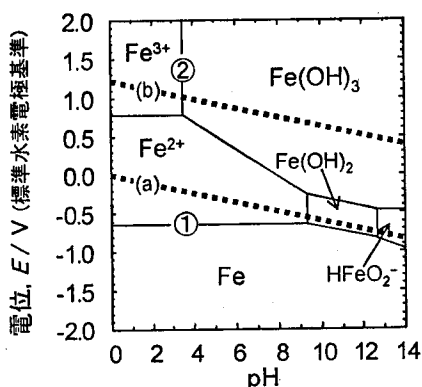


図2-1 鉄の電位-pH図
全ての金属イオンの活量 = 10^{-6} ,
 $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ としている。

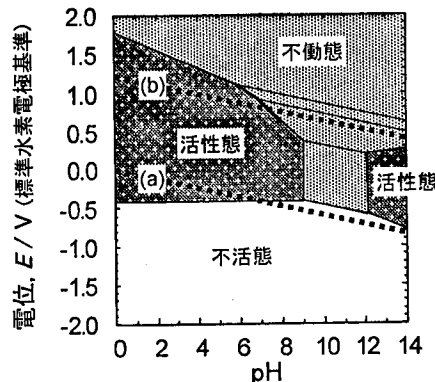


図2-2 金属M1の電位-pH図
全ての金属イオンの活量 = 10^{-6} ,
 $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ としている。

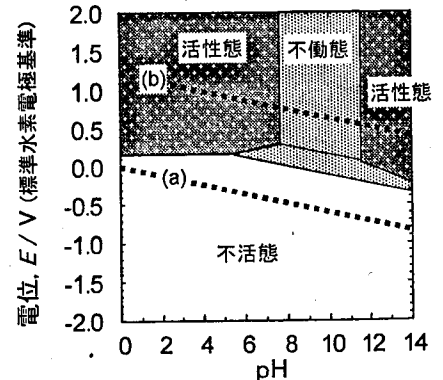


図2-3 金属M2の電位-pH図
全ての金属イオンの活量 = 10^{-6} ,
 $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ としている。

3. 次の文章を読み、以下の問1～問3に答えよ。

展伸用アルミニウム合金は、熱処理型合金と非熱処理型合金とに分類され、それぞれ異なる調質により製造される。

問1. 熱処理型合金と非熱処理型合金の最も大きな違いは何か、説明せよ。

問2. Al-1 mass%Mn 合金の焼なまし材を約 90 % 冷間加工し、300 °C に等温保持する。

- (1) 焼なまし材を冷間加工すると加工硬化する。加工硬化は転位密度の変化による強度増加で説明される。転位密度 (ρ) と強度 (σ) の関係を式で示し、加工硬化の理由を説明せよ。
- (2) 等温保持したとき、保持時間に対する硬さ変化はどのようなになるか。図 3-1 に示す曲線①～③の中から最も適切なものを選び、番号で答えよ。
- (3) 硬さ変化がそのような理由を、等温保持中におこる合金内部の組織変化と対応づけて説明せよ。なお、組織変化の図を描いて説明せよ。

問3. Al-4 mass%Cu 合金を溶体化処理して室温の水に焼入れ、続いて 150 °C に等温保持した。

- (1) 等温保持したとき、保持時間に対する硬さ変化はどのようなになるか。図 3-2 に示す曲線①～③の中から最も適切なものを選び、番号で答えよ。
- (2) 等温保持中の合金の析出過程を示し、これと関連づけて硬さがどのように変化する理由を説明せよ。
- (3) 保持温度を 200 °C とした場合、最大硬さの値および最大硬さへの到達時間はどのように変化するか説明せよ。また、その理由も述べよ。

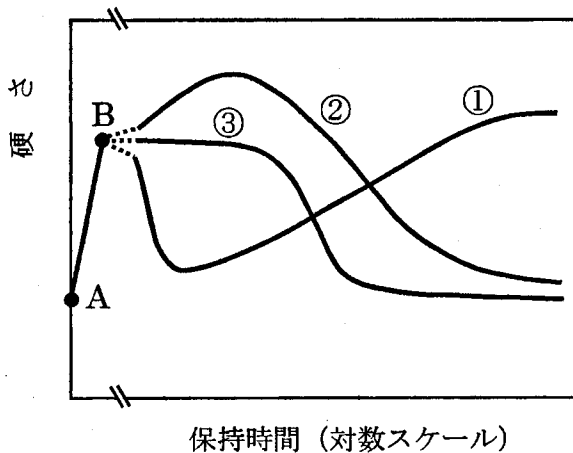


図 3-1 Al-1 mass%Mn 合金の硬さ変化

A: 焼なまし後の硬さ, B: 冷間加工後の硬さ

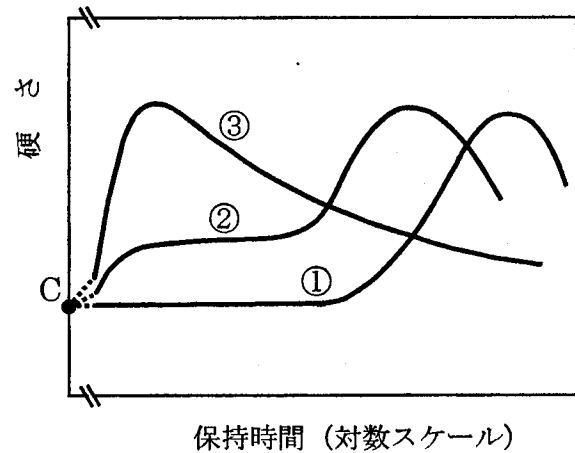


図 3-2 Al-4 mass%Cu 合金の硬さ変化

C: 焼入れ直後の硬さ

4. 純鉄および鋼についての以下の文章中の①～⑳に適切な語句、記号および数字を解答せよ。
解答にあたっては 内の番号①～⑳を明記すること。

- (1) 剛体球モデルでは、鉄の原子直径を d とすると、オーステナイトの格子定数 a_a は ① となり、フェライトの格子定数 a_f は ② となる。
- (2) パーライト変態とベイナイト変態の C 曲線の鼻の温度は、共析鋼ではともに ③ $^{\circ}\text{C}$ である。亜共析鋼においては、この鼻の温度は ④ くなり、変態開始時間は ⑤ くなる。
- (3) 共析鋼におけるベイナイト変態を上部ベイナイトと下部ベイナイトに区別する温度は ⑥ $^{\circ}\text{C}$ であり、上部ベイナイトは ⑦ 状ベイナイトと呼ばれ、一方、下部ベイナイトは ⑧ 状ベイナイトと呼ばれる。
- (4) マルテンサイト変態は ⑨ 変態と呼ばれ、すべり変形によって変態は進行する。
炭素量が 0.3 mass% の鋼に形成されるマルテンサイトは ⑩ 状のもので、母相のオーステナイトとの結晶方位関係は ⑪ の関係と呼ばれている。一方、炭素量が 1 mass% の鋼では ⑫ 状のものが形成し、母相のオーステナイトとの方位関係は ⑬ の関係と呼ばれている。
- (5) 鋼へ固溶元素を添加する主たる目的は Hardenability すなわち ⑭ を向上させることにある。Hardenability を向上させる元素は ⑮ 生成能を有する元素である。
- (6) 熱間圧延を高温、高圧下率で行うと、圧延中に ⑯ 再結晶が生じ、圧延直後には ⑰ 再結晶が生じる。しかし、温度を下げて高圧下率で圧延を行うと、再結晶は抑えられ、加工組織すなわち高密度の転位組織が残るようになり、それらが多くのフェライト形成核となり、微細結晶が得られる。この方法が非調質型の高張力鋼の結晶粒径を微細にする ⑱ 圧延である。
- (7) 自動車の外板に用いられるプレス用鋼板は、固溶炭素および窒素を低減させた純鉄に近いもので、 ⑲ 鋼と呼ばれる。また、プレス成形性を高めるため板厚方向の変形に比べ板幅方向の変形が大きくなるよう、すなわち、 ⑳ 値が大きくなるように工夫されている。

5. 次の文章を読み、以下の問1および問2に答えよ。

一般に金属単結晶の塑性変形は、すべり面上を転位が運動することによって生じる。また、塑性変形が進むと、転位の増殖が起こり、転位同士が切り合いを起こす。

問1. 図5-1は、立方晶の001ステレオ投影図である。図中の点線は $[111]$ 晶帯軸に対応する晶帯を示している。図中の●で示したA方向を引張軸に選び、面心立方晶金属単結晶を一軸引張変形させたとき、主すべり系が活動した。

- (1) 主すべり系のすべり面を答えよ。
- (2) 主すべり転位がらせん転位であるとき、その転位線の方角を答えよ。
- (3) 主すべり転位が刃状転位であるとき、その転位線の方角は、図5-1に○で示したアからオの方角のいずれとなるか。アからオの記号で答えよ。
- (4) 引張方向と主すべり方向のなす角度、および引張方向と主すべり面法線のなす角度がともに 45° であるとき、シュミット因子の値を答えよ。

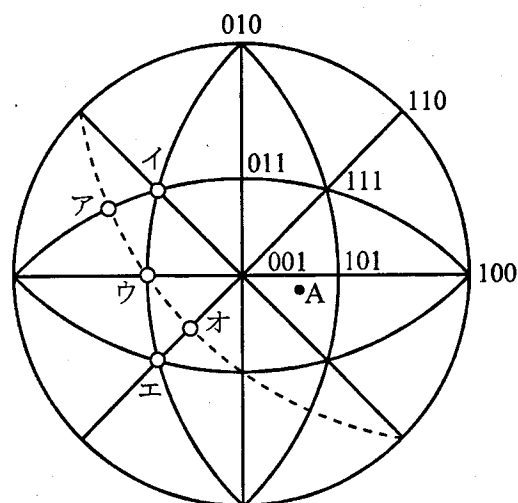


図5-1 立方晶の001ステレオ投影図

問2. 図5-2(a)および(b)は、すべり面上を運動するらせん転位Sと林立らせん転位Fの切り合いの様子を模式的に示している。(a)は切り合う前、(b)は切り合った後を示している。転位Sは転位Fに切られて転位S'となり、転位Fは転位Sに切られて転位F'となる。また、図中の短い矢印は、転位のバーガースベクトルを表している。

- (1) 図5-2(b)に示すように、転位S'には、転位Fのバーガースベクトルに等しい大きさのステップが生じる。このようなステップを何と呼ぶか答えよ。
- (2) 転位S'のステップ部分は、転位Sと等しいバーガースベクトルをもつ転位と見なすことができる。どのような種類の転位か答えよ。
- (3) 転位S'のステップ部分は、転位S'の運動の抵抗として働く。その理由を説明せよ。

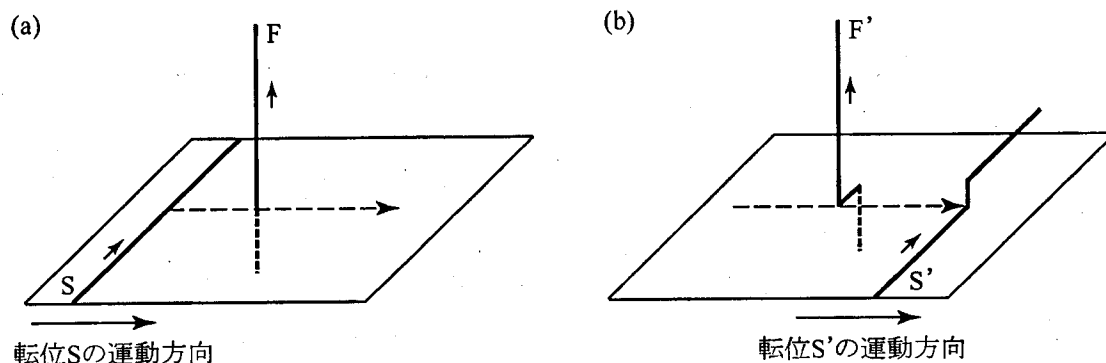


図5-2 らせん転位Sと林立らせん転位Fの切り合い

6. 次の文章を読み、以下の問1～問3に答えよ。

A-B二元系の平衡状態図の一例を図6-1(a)に示す。図中のLは液相、 α および β は固相を表し、ア～ケは各点の組成を表す。図6-1(b), (c), (d)は、ある温度におけるギブズエネルギーと組成 x_B の関係を示す模式図である。ここで、例えば G^α は α 相のギブズエネルギー、 $G_{A(L)}^\circ$ と $G_{A(S)}^\circ$ はそれぞれ液相と固相における成分Aの標準ギブズエネルギーである。

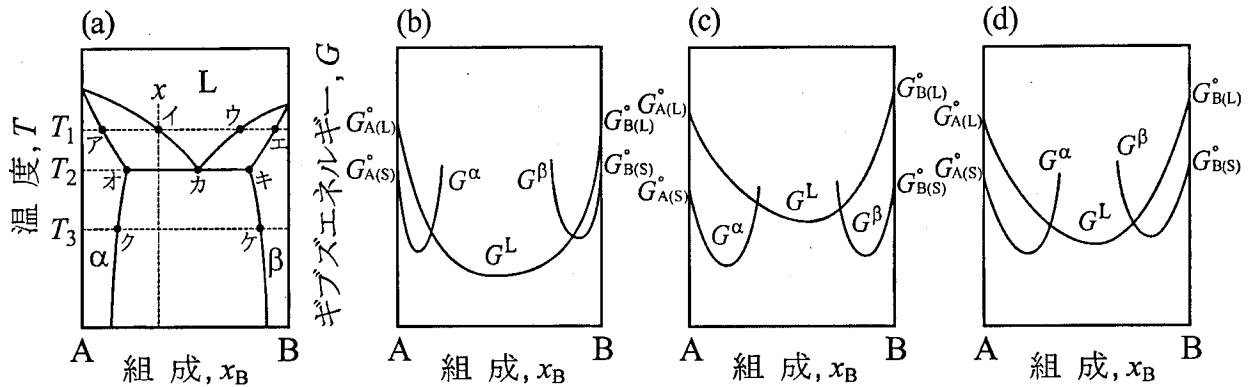


図 6-1 (a) A-B 二元系状態図, (b)～(d) ギブズエネルギーの模式図

問1. 図6-1(a)の状態図に存在する不変系反応の(1)名称, (2)反応式, (3)温度を記せ。さらに、ギブズの相律に基づいて、(4)自由度 f を成分の数 c と相の数 p を用いて表せ。ただし、凝縮系を対象として、温度と濃度のみを扱い、圧力は除外する。

問2. 図6-1(a)の状態図において組成 x の合金を液相から準静的に冷却する。

(1) 温度 T_1 の直下、 T_2 の直下および T_3 における組織を模式的に描き、それらの組織の特徴を説明せよ。

(2) $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$ の温度降下にともなって出現する各相の平衡組成の連続的な変化の過程を状態図(解答用紙の模式図)上に矢印で示せ。

問3. 図6-1(b), (c), (d)は、 T_1 , T_2 , T_3 のいずれかの温度におけるギブズエネルギーの模式図である。

(1) 図6-1の(b), (c), (d)に対応する温度を解答用紙の模式図上の枠内に T_1 , T_2 , T_3 で記入せよ。

(2) T_1 , T_2 , T_3 それぞれの温度に対して、平衡する各相の組成をギブズエネルギーの模式図(解答用紙)上で作図によって求め、それらの組成に対応する点を●で示せ。また、求めた点の組成を図6-1(a)中の記号ア～ケで記せ。作図には、定規は用いないこと。

(3) 温度 T_3 について、(2)で求めた平衡組成の α 相における成分Aの化学ポテンシャル μ_A^α 、および平衡組成の β 相における成分Aの化学ポテンシャル μ_A^β を図中に示せ。