

専門科目（午後）

材料工学A（金属材料系），B（無機材料系）

物質科学創造（金属材料系），（無機材料系）

材料物理科学（金属材料系），（無機材料系）

2 1 大修

時間 午後 1 時 3 0 分～午後 4 時

注意事項

1. 本専門科目試験には，「材料工学A（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理科学（金属材料系）」および「材料工学B（無機材料系）・物質科学創造（無機材料系）・材料物理科学（無機材料系）」の2種類の試験問題がある．志願の際に届けた専門科目（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（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理科学（金属材料系）」と「材料工学B（無機材料系）・物質科学創造（無機材料系）・材料物理科学（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（金属材料系）

物質科学創造（金属材料系）

材料物理学（金属材料系）

21 大修

時間 午後1時30分～午後4時

材料工学A（金属材料系）・

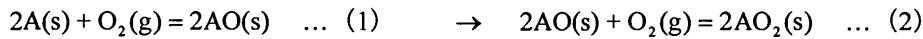
物質科学創造（金属材料系）・材料物理学（金属材料系）

注意事項

1. この試験問題は、専門科目「材料工学A（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理学（金属材料系）」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（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理学（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. 次の文章を読み、下の問1～5に答えよ。

金属 A と金属 B の二元系における酸化現象を 1000 K で考える。この系は全率固溶体（以下合金と呼ぶ）を形成し、A のモル分率 x を用いて、その組成を A_xB_{1-x} と表すことにする。金属 A は低酸素ポテンシャル側から順に、以下の反応で酸化する。ここで、s は固体、g は気体を表す。



反応(1)の標準ギブズエネルギー変化は $\Delta G_1^\circ / \text{kJ} = -238$ である。純金属 A が酸化して、純粋な酸化物 AO

が生成する場合には、この反応の平衡酸素分圧は $\log(P_{O_2} / \text{bar}) = -12.5$ である。また、計算では

$\ln y = 2.3 \log y$, $\log 2 = 0.3$, $\log 3 = 0.5$ とし、気体定数は $R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 8.3$ とせよ。

問1. 反応 (2) の標準ギブズエネルギー変化は $\Delta G_2^\circ / \text{kJ} = -200$ である。純粋な酸化物 AO が酸化して、純粋な酸化物 AO_2 が生成する場合の平衡酸素分圧を求めよ。

つぎに、合金 A_xB_{1-x} を大気中で酸化すると、図 1-1 に示すような酸化皮膜組織を呈する。A の活量 (a_A) が比較的高い場合には、 $A_xB_{1-x} / AO / AO_2 / O_2$ で示される層状酸化皮膜が生成する (図 1-1 (a))。

しかし、合金中の A の活量が低下するにしたがい、 A_xB_{1-x} / AO 界面の酸素分圧は上昇する。この値が問1で求めた酸素分圧に達すると AO は存在できなくなり、 $A_xB_{1-x} / AO_2 / O_2$ で表される皮膜形態となる (図 1-1 (b))。なお、この条件では金属 B は酸化しない。また、合金中の金属成分の拡散は、酸化反応に比べて十分速いので、 A_xB_{1-x} / AO 界面での合金中の A の濃度の低下は無視する。

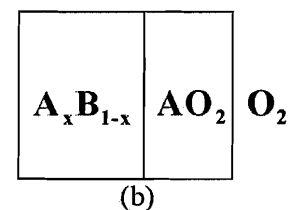
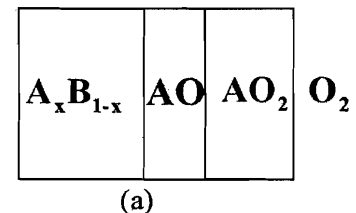
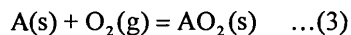


図1-1 合金 A_xB_{1-x} の酸化皮膜組織

問2. $A_xB_{1-x} / AO_2 / O_2$ で表される皮膜形態での酸化反応は



と表される。反応 (3) の標準ギブズエネルギー変化を求めよ。

問3. 酸素分圧が問1で求めた値に等しくなる場合の A の活量を求めよ。

問4. 合金が理想溶体として振舞うとき、問3の条件における合金 A_xB_{1-x} の組成 x はいくらか。

問5. 実際の合金は理想溶体と異なる。 $x = 0.2$ のときに、問3の条件が満足されている。このときの活量係数はいくらか。

2. 次の文章を読み、下の問1～6に答えよ。

金属の腐食は、金属の酸化反応と環境中に存在する酸化剤の還元反応の組み合わせにより進行する。金属(M)は環境中に金属イオン(M^{n+})として(1)式の反応で溶解する。



溶解した M^{n+} の一部は、酸化物や水酸化物などを形成して金属表面を覆うこともある。(1)式の反応で生じる電子(e^-)は環境中の酸化剤(Ox)が受け取り、Oxは(2)式の反応により還元される。



(a) 一般環境において、金属の腐食の酸化剤は、中性とアルカリ性環境では酸素、そして酸性環境では水素イオンとなる。自然腐食の場合、(1)式による電子の生成速度と(2)式による電子の消費速度は等しくなければならない。

金属の腐食は均一(全面)腐食と局部腐食に大別される。均一腐食では、金属表面のすべての場所で(1)式と(2)式の反応が進行し、全表面がほぼ同じ速度で腐食する。一方、局部腐食では、(1)式と(2)式の反応が、別々の場所で進行するため、(1)式の反応が起こる部分が集中的に腐食される。ステンレス鋼は前者に対しては優れているが、後者の形態の腐食を受けやすい。以下の文章は304ステンレス鋼の局部腐食の典型例である孔食と粒界腐食に関する記述である。

[孔食]

304ステンレス鋼(化学組成: 18 mass% ①, 8 mass% ②)の表面に形成される不動態皮膜は、①を主成分とする数 ③ nm, μm , mm の厚さの ④ 炭化物, 硫化物, 酸化物 皮膜である。ステンレス鋼の孔食は ⑤ 炭酸, 硫酸, 塩化物 イオンの存在する環境で起こることが多く、鋼表面に存在するMnの ⑥ 炭化物, 硫化物, 酸化物 などの介在物が起点となることが多い。その介在物が、⑤イオンにより攻撃を受け、その部分の不動態皮膜が破壊され、深い孔を形成する腐食形態をとる。すなわち、孔内部で酸化反応((1)式)が進行し、その周辺の不動態化している表面上で還元反応((2)式)が起こる。孔内部の溶液は、孔食の進行とともに、より腐食性が強くなるため、孔食は加速的に進行することがある。

[粒界腐食]

304ステンレス鋼が500～850℃に保持されると、粒界に ① の ⑦ 炭化物, 硫化物, 酸化物 が析出し、粒界に沿って ① の ⑧ 層を生じる。これを ⑨ と呼ぶ。このステンレス鋼を室温で使用すると、粒界近傍には不動態皮膜が形成されず、そこでは(1)式の溶解(酸化)反応が進行する。一方、結晶粒内の表面は不動態化しているため、そこでは(2)式の還元反応が起こる。この形態の腐食は粒界部分が激しく侵食されるため粒界腐食と呼ばれる。ステンレス鋼を溶接した場合、溶接部から少し離れた熱影響部で腐食が進行することがある。これは粒界腐食の典型例である。粒界腐食を低減するためには、鋼中の ⑩ の含有量を減らす、^(d) Ti, Nb を添加する方法がとられる。

問1. 文章中の①～⑩に最も適する用語、記号等を入れて、文章を完成せよ。ただし、③～⑦は枠内から適切なものを選べ。

問2. 下線部(a)の酸素と水素イオンの還元反応式を書け。

問3. 下線部(a)の主酸化剤が水素イオンから酸素に移るpHを概算せよ。ただし、酸素の溶液中への溶解度を $[O_2] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ 、拡散係数を $D(O_2) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、水素イオンの拡散係数を $D(H^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とせよ。

問4. 下線部(b)で、孔内の溶液の腐食性が強くなる理由を述べよ。

問5. 下線部(c)で、腐食が溶接部から少し離れた場所で起こる理由を述べよ。

問6. 下線部(d)で、Ti, Nb添加が有効である理由を述べよ。

3. 次の文章を読み、下の問1～9に答えよ。

金属や合金に関する以下の記述において、①～⑳の下線部分の内容が正しい場合には○印を、間違っている場合には正しい記述を書け。なお、解答は答案用紙に①～㉔の番号を記し、答えよ。

問1. 加工硬化した金属を高温で加熱すると、まず、転位の消滅や再配列がおこる。これは、①復元とよばれる現象である。さらに加熱を続けると再結晶がおこり、金属は②硬化する。ここで、再結晶率 f_R の時間 t に対する変化は、

$$f_R = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

の関係で表わされる。ただし、 K は温度に依存する項、 n は定数である。この関係式から、ある温度において、③ $\ln(1-f_R)$ を $\ln t$ に対してプロットすると直線が得られ、その勾配から n の値を求めることができる。

問2. 金属の結晶粒径を小さくすると強度が増大することが知られている。いま、金属の降伏応力を σ 、平均結晶粒径を d とすると、

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

の関係がある。ただし、 σ_0 は摩擦応力を示し、 k は定数である。この関係は④オローワンの関係とよばれる。

問3. 亜共晶組成の Al-Cu 合金を高温の熔融状態から冷却すると初晶の α -Al 相がデンドライト状に形成される。このデンドライト内にはマイクロ偏析が存在し、デンドライト中心部は外部に比べ Cu 濃度が⑤高い。また、さらに冷却するとデンドライトとデンドライトの間に⑥ラメラ状の共晶組織が形成される。

問4. ジュラルミン(Al-Cu-Mg 系合金)を溶体化処理後焼入れし、人工時効する、すなわち、T6 処理すると硬さや耐力が増大する。これは、T6 処理により⑦安定相が析出するためであり、⑧時効硬化現象とよばれる。

問5. マグネシウム (Mg) の加工性は、通常、室温付近では低く、高温では高い。これは室温付近では、六方晶の⑨底面すべりが主におこって変形するのに対し、高温では⑩双晶の形成により変形がおこるためである。

問6. 代表的な鋳造用マグネシウム合金として AZ91 合金が知られている。この合金は、主要合金元素として⑪Al と⑫Zr を含んでおり、鋳造性に優れる。また、希土類元素を含むマグネシウム合金は⑬耐熱性に優れる。

問7. 純チタン (Ti) の結晶構造は温度によって変化し、大気圧下の場合、低温では⑭bcc 結晶であるのに対し、885℃以上の高温では⑮fcc 結晶となる。前者は⑯ α チタン、後者は⑰ γ チタンとよばれる。

問8. 銅の代表的な合金として、青銅、黄銅、白銅がある。これらの合金のうち、黄銅および白銅はそれぞれ、⑱Al、⑲Ag を主要合金元素として含んでいる。

問9. 金属基複合材料は強化材の形状により、連続繊維強化複合材料、短繊維強化複合材料、⑳粒子強化複合材料に分類することができる。

4. 次の文章を読み、問1および2に答えよ。

問1. 純鉄および鋼についての以下の文章の 中に適切な語句、記号および数字を解答せよ。解答にあたっては 内の番号、①～②⑤を明記すること。なお、 内には同じ語句等が入ることがある。

- (1) 剛体球モデルに従い鉄の原子直径を d とし、オーステナイトの格子およびフェライトの格子中の八面体中心位置での空隙の大きさを比べてみよう。オーステナイトの場合、図4-1(a)に示すように八面体は面心に位置する6つの原子のみで構成でき、空隙の寸法は3方向に等しく、最小値は、格子定数を $\sqrt{2}d$ とすると ① となる。一方、フェライトでは同図(b)に示すように八面体は2つの体心立方格子の2つの体心の原子と4つのコーナーに位置する原子により構成でき、空隙の寸法は上下方向が最も小さく、格子定数を $2d/\sqrt{3}$ とすると ② となる。

- (2) 炭素量が 0.4 mass% の鋼をオーステナイト域から徐冷すると ③ のフェライトは旧オーステナイト粒界に ④ 状に析出する。ところが、下部臨界冷却速度を超えないが近い速度で冷却すると、 ③ のフェライトは粒内にも析出するようになり、その形状は ⑤ 状となる。また、冷却速度が速くなるほどフェライト量は ⑥ し、パーライトの層間隔は ⑦ なる。

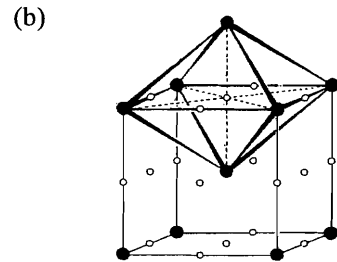
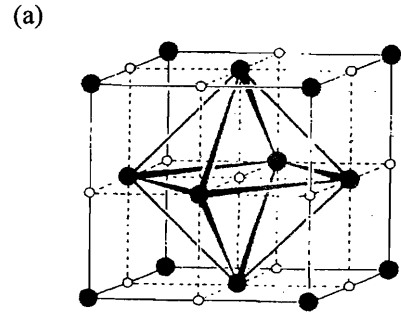
- (3) 焼入れし、さらに焼もどしを施すことを ⑧ 処理と呼ぶ。なお、焼もどしが施されるマルテンサイトは ⑨ マルテンサイトである。このマルテンサイトは高密度の ⑩ を導入するため、それをサイトにして ⑪ が微細かつ均一に析出する。ところで、全てこのマルテンサイトを形成する鋼の炭素量は ⑫ mass% 以下である。

- (4) 炭素量が ⑬ mass%以下の鋼を焼入れ後、焼もどすとマルテンサイトが ⑭ と ⑮ になる。その結果、体積は ⑯ するが、炭素量が ⑰ mass% 以上の鋼では ⑱ が残存するため、 ⑱ の ⑬ と ⑭ への変態により体積は ⑲ する。

- (5) 鋼の結晶粒径を小さくする方法は2通りある。一つは冷間で ⑳ 加工を加えた後、加熱して ㉑ させることで微細結晶粒を得る方法である。もう一つは ㉒ 圧延として知られている方法で ㉓ 域で ㉔ が生じない温度域まで低くして、 ㉕ 加工を与える方法である。この方法では ㉖ からフェライトへの ㉗ のサイトを与えることで微細な ㉘ 粒を得ることができる。この方法により作製された高張力鋼を ㉙ 型高張力鋼と呼ぶ。

問2. 次の語句の意味を使用される鋼の種類を例に挙げ説明せよ。解答にあたっては問題の番号、②⑥～③⑩を明記すること。

- ②⑥ フェライトバンド
- ②⑦ ランクフォード値
- ②⑧ Hardenability
- ②⑨ 窒化
- ③⑩ パテンティング



● Metal atoms
○ Interstitial sites

図4-1 オーステナイト格子(a)およびフェライト格子(b)中の八面体に位置する空隙

5. 次の文章を読み、下の問1および2に答えよ。

図5-1にA-B二元系の平衡状態図を示す。液相Lおよび4種類の固相 α , β , γ , δ の計5相がA-B二元系に存在している。

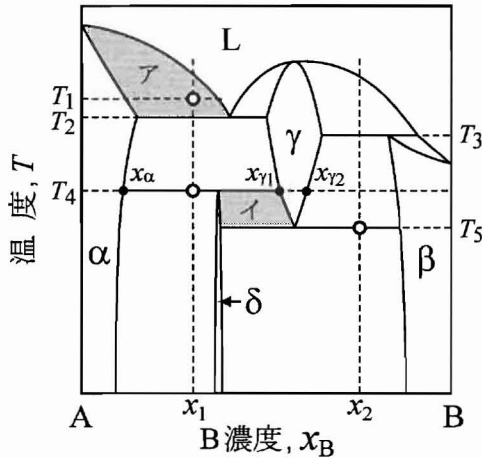


図5-1 A-B二元系平衡状態図

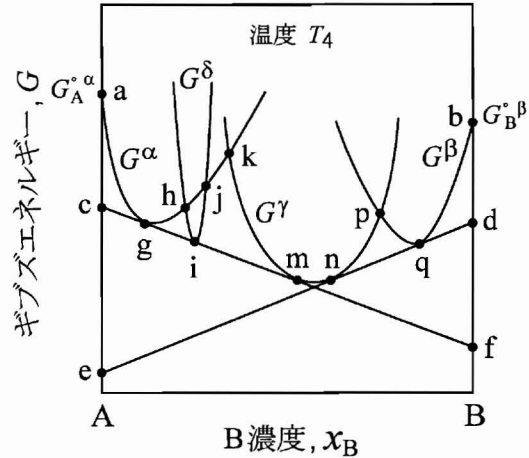


図5-2 ギブズエネルギーの模式図

問1. A-B二元系平衡状態図(図5-1)における相平衡を概観し、B濃度 x_B が x_1 および x_2 の組成を持つ合金を液相から準静的に冷却するとき、それぞれの合金で観察される組織変化を平衡状態図に基づいて考える。

- 1) 領域アおよびイについて、それぞれに現れる相の種類を記せ。
- 2) ギブズの相律を考えて、領域アおよびイそれぞれにおける自由度がいくつであるか答えよ。ただし凝縮系を対象として、温度・濃度のみを扱い、圧力は除外する。
- 3) 温度 T_1 における x_1 合金の組織を模式図として描き、その特徴を簡潔に記せ。複数の相が存在する場合、それらの体積比を簡単な整数比で答えよ。ただし、体積比は濃度比と等しいものとする。
- 4) x_1 合金が T_2 , T_4 の各温度において関与する反応の名称および反応式を記し、それぞれの自由度がいくつであるかを答えよ。
- 5) 温度 T_4 の直上および直下における x_1 合金の組織をそれぞれ模式図として描き、その特徴を簡潔に記述せよ。
- 6) x_2 合金が T_3 , T_5 の各温度において関与する反応の名称および反応式をそれぞれ記せ。
- 7) 温度 T_5 の直上および直下における x_2 合金の組織をそれぞれ模式図として描き、その特徴を簡潔に記述せよ。

問2. 図5-1に示すA-B二元系平衡状態図において複数の相が平衡する条件を考える。図5-2は温度 T_4 における1モルあたりのギブズエネルギー G とB濃度 x_B の関係を示した模式図である。例えば G^α は α 相のギブズエネルギー、 G_A^α は固相 α における成分Aの標準ギブズエネルギーである。図中でギブズエネルギー曲線に共通接線が引いてある。

- 1) 組成 x_α の α 相における成分Aの化学ポテンシャル μ_A^α を表す点をa~qより選んで答えよ。
- 2) 組成 x_α の α 相における成分Bの化学ポテンシャル μ_B^α を表す点を同様に答えよ。
- 3) 組成 $x_{\gamma 1}$ の γ 相における成分Aの化学ポテンシャル $\mu_A^{\gamma 1}$ を表す点を同様に答えよ。
- 4) 組成 $x_{\gamma 2}$ の γ 相における成分Aの化学ポテンシャル $\mu_A^{\gamma 2}$ を表す点を同様に答えよ。
- 5) 温度 T_4 において平衡する相の組みをすべて答えよ。さらに、複数の相が平衡する条件を、各相の各成分の化学ポテンシャルに関連づけて述べよ。記号を用いてもよい。

6. 次の文章を読み、下の問1および2に答えよ。

金属結晶がすべり変形を起こすとき、2つのすべり系が同時に活動することがある。また、すべり変形が進行する過程で様々な転位反応も生じる。面心立方金属の場合、代表的なすべり系は $\{111\}\langle 110 \rangle$ である。

問1. 図6-1は、面心立方金属の2つのすべり面、 (111) と $(\bar{1}\bar{1}1)$ で、すべりが同時に起きた場合に、完全転位 b_1 と b_2 が2つのすべり面の交線上で反応を起こし、完全転位 b_3 が生じる様子を表している。ただし、 a は格子定数である。

- (1) (111) 面上で、すべり方向となり得る $\langle 110 \rangle$ 方向は何個あるか。ただし、互いに平行な方向は同じと見なす。
- (2) 転位反応が生じるためには、フラング則が満たされている必要がある。転位反応： $b_1 + b_2 \rightarrow b_3$ においてフラング則が満たされていることを示せ。
- (3) 転位 b_3 は完全転位であるものの、すべり運動ができない。その理由を説明せよ。

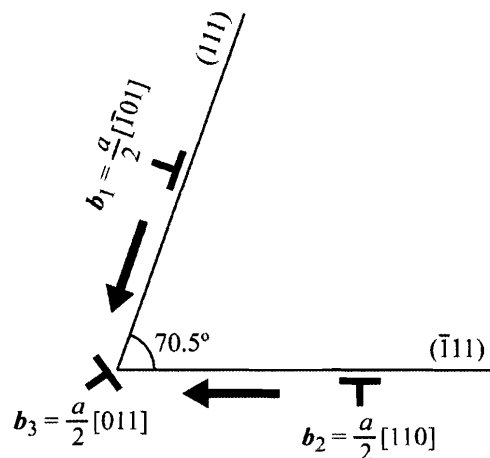


図6-1 2つの完全転位の反応

問2. 図6-2は、図6-1の完全転位 b_1 、 b_2 がショックレー部分転位 b_4 、 b_5 と b_6 、 b_7 とにそれぞれ分解している状態から、部分転位 b_4 と b_6 が2つのすべり面の交線上で反応を起こし、転位 b_8 が生じる様子を表している。

- (1) 図6-2において、部分転位に挟まれた破線部分には面欠陥が存在する。この欠陥の名称を答えよ。
- (2) 転位反応： $b_1 \rightarrow b_4 + b_5$ において、部分転位 b_4 のバーガスベクトルは $\frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$ と求められる。転位反応： $b_2 \rightarrow b_6 + b_7$ をもとに、部分転位 b_6 のバーガスベクトルを求めよ。
- (3) 転位反応： $b_4 + b_6 \rightarrow b_8$ によって生じた転位 b_8 は、完全転位と部分転位のどちらであるか答えよ。
- (4) 転位 b_8 は不動転位である。この不動転位の名称を答えよ。
- (5) すべり変形の進行に伴って不動転位が形成されると、不動転位が形成されない場合のすべり変形の進行に比べて、加工硬化の度合いはどのように変化するかを述べよ。

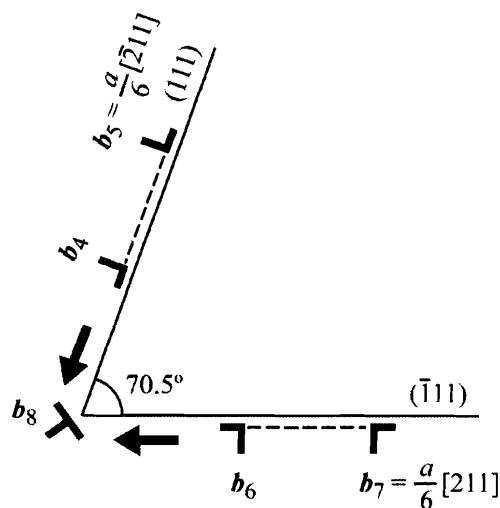


図6-2 2つの部分転位の反応