

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）

材料物理学（金属材料系）、（無機材料系）

22 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（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）」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）

22 大修

材料工学A（金属材料系）

時間 午後1時30分～午後4時

物質科学創造（金属材料系）

材料物理学（金属材料系）

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

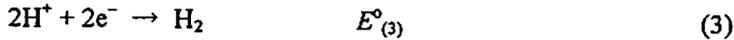
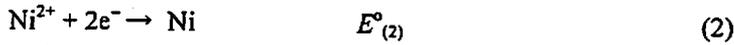
1. この試験問題は、専門科目「材料工学A（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理学（金属材料系）」の共通問題である。受験票に記載されている専門科目であることを確認すること。
2. 以下の5題全てについて解答せよ。
3. 解答は全て専門科目「材料工学A（金属材料系）・物質科学創造（金属材料系）・材料物理学（金属材料系）」の解答用紙に記入すること。問題用紙に解答を記入しても採点されないので、注意すること。
4. 解答は1問題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
5. 各解答用紙には必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
6. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

1. 次の文章を読み、下の問1～6に答えよ。

ニッケルが水溶液中において水素イオンにより酸化される腐食反応は以下の通りである。



この腐食反応は、(2)式と(3)式の半電池還元反応の差として考えられる。



(1)式の電池の標準電池電位を $\Delta E^\circ_{(1)}$ 、(2)式と(3)式の半電池の標準電極電位を $E^\circ_{(2)}$ と $E^\circ_{(3)}$ とする。

問1. 25°Cにおいて $E^\circ_{(2)} = -0.250 \text{ V}$ 、 $E^\circ_{(3)} = 0.000 \text{ V}$ である。 $\Delta E^\circ_{(1)}$ の値を求めよ。

問2. 25°Cにおける(1)式の反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(1)}$ の値を求めよ。ただし、ファラデー定数を $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。

問3.  $\text{Ni}^{2+}$ の活量が $a(\text{Ni}^{2+})$ 、水素イオンの活量が $a(\text{H}^+)$ 、水素分圧が $P(\text{H}_2) \text{ atm}$ のとき、(1)式の反応のギブズエネルギー変化 $\Delta G_{(1)}$ を式で表わせ。ただし、気体定数を $R$ 、絶対温度を $T$ とし、気体の標準状態を $P^\circ = 1 \text{ atm}$ とせよ。

問4. 25°Cにおいて、ニッケルが水素イオンにより酸化される pH の条件を不等式で表わせ。ただし、 $a(\text{Ni}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4}$ 、 $P(\text{H}_2) = 0.1 \text{ atm}$ 、 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln x = 2.3 \log x$ とせよ。

問5.  $\Delta E^\circ_{(1)}$ の温度係数が $\alpha \text{ (V K}^{-1}\text{)}$ のとき、25°Cにおける(1)式の反応の標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ_{(1)}$ および標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ_{(1)}$ を式で表わせ。

問6. 金属の腐食反応は電池反応であることから、その速度を電流密度により表すことができる。ニッケル板が腐食電流密度 $I_{\text{corr}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ で片面から腐食するとき、1年間で板厚が何 cm 減少するか。ニッケルの原子量を $60 \text{ g mol}^{-1}$ 、密度を $9 \text{ g cm}^{-3}$ 、1年を $3 \times 10^7 \text{ s}$ として、有効数字一桁で計算せよ。

2. A : B の原子比がほぼ 3:1 である立方晶の二元合金の X 線回折について、下の問 1 ~ 6 に答えよ。

問 1. A : B の原子比が 3:1 の合金を高温で均一化処理を行い、その後急冷した試料について、粉末 X 線回折を行ったところ、図 2-1 の回折図形が得られた。2 $\theta$  が小さい方から最初の 5 つのピーク (①~⑤) について、指数付けされていない②, ④, ⑤のピークの指数を答えなさい。

問 2. ②のピーク位置から、この結晶の格子定数を有効数字 2 桁で推定しなさい。ただし用いた X 線の波長は 0.20 nm、②のピーク位置の 2 $\theta$  値は 58.7° である。また必要があれば 1 rad を 57° として計算しなさい。

問 3. A : B の原子比が 3:1 より少し A に富んだ試料の粉末 X 線回折図形のピーク位置は、図 2-1 に比べ全体的に低角度側に移動した。原子を剛体球と考えるとき、A と B の原子ではどちらが大きいと考えられるか、理由とともに答えなさい。

問 4. 高温その場 X 線回折を行ったところ、図 2-1 の各ピークの出現位置は全体的に移動した。その移動方向を理由とともに答えなさい。

このとき、①のピークと⑤のピークでは、移動した角度はどちらの方が大きいか。その回折ピークの番号と理由を答えなさい。

問 5. 試料を適切な温度で熱処理したところ、規則化が起こり、試料の粉末 X 線回折図形は図 2-2 のように変化した。図 2-2 の回折図形を与える結晶構造の模式図を描きなさい。

問 6. A : B の原子比が 3:1 より少し A に富んだ試料を問 5 と同じ温度で熱処理し、その後粉末 X 線回折を行った。規則化に伴い出現した弱い回折線の相対強度は、原子比が 3:1 の試料のそれと比べてどのように変化するか、その理由を含め答えなさい。

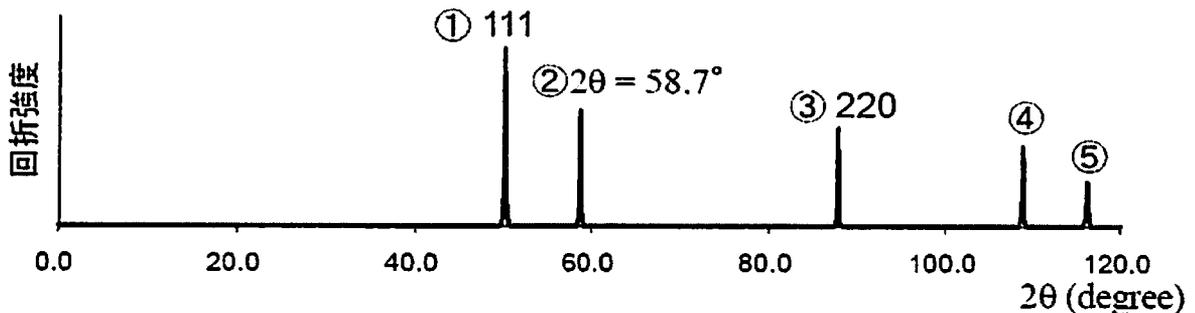


図 2-1 均一化後、急冷した A : B の原子比が 3:1 の立方晶二元合金の粉末 X 線回折図形

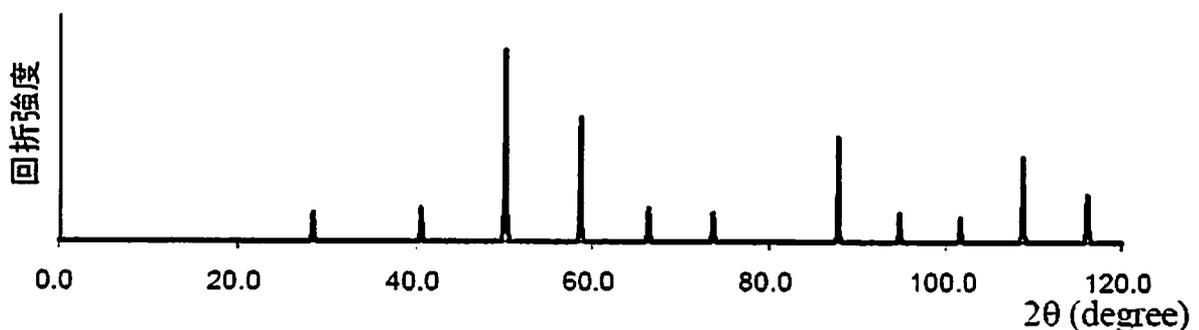


図 2-2 熱処理により規則化した A : B の原子比が 3:1 の立方晶二元合金の粉末 X 線回折図形

3. アルミニウムおよびその合金について、以下の間に答えよ。

問1. 工業用アルミニウムおよびその合金は、製品を得るための製造法によって、展伸材用と鋳物・ダイカスト用とに大別される。展伸材用合金は国際工業規格に基づき、合金成分によって1000系から8000系に分類される。次の(1)～(3)に対応する主要合金成分を【 】内から選び、記号で答えよ。

- (1) 2000系合金 (ジュラルミンはこの一種)
- (2) 3000系合金 (飲料缶の胴材に使用)
- (3) 6000系合金 (住宅用サッシや自動車のボディシートに使用)

【 ア Al-Mn, イ Al-Mg, ウ Al-Cu-(Mg), エ Al-Mg-Si, オ Al-Zn-Mg-Cu, カ Al-Si 】

問2. 加工や熱処理によって必要な材料特性を得ることを調質という。図3-1は冷間圧延して調質した工業用純アルミニウム展伸材試料の機械的性質の変化である。また図3-2は80%冷間圧延した試料に各温度で一定時間の焼なましを行って調質した試料の機械的性質の変化である。次の(1)～(4)に答えよ。

- (1) 完全に焼なました試料を冷間圧延すると、図3-1に示すように圧延率の増加とともに引張強さは上昇し、伸びが減少する。この原因について説明せよ。
- (2) 図3-2に示すように、冷間圧延した試料を焼なますと、120～200℃で徐々に軟化する。この原因について説明せよ。
- (3) 焼なまし温度が約230℃になると、引張強さは急激に低下し、伸びは大きく上昇する。この原因について説明せよ。
- (4) 引張強さが120MPaで、かつ成形加工性に優れた試料を得るには、冷間圧延のみではなく、冷間圧延後焼なましを行う必要がある。図3-1と図3-2を用い、この理由について説明せよ。

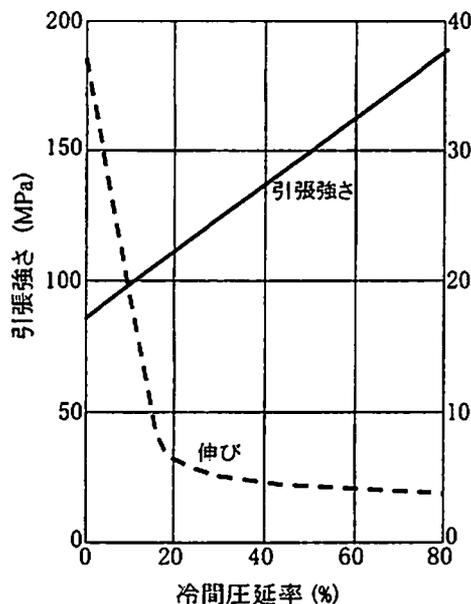


図3-1 冷間圧延率と機械的性質の関係

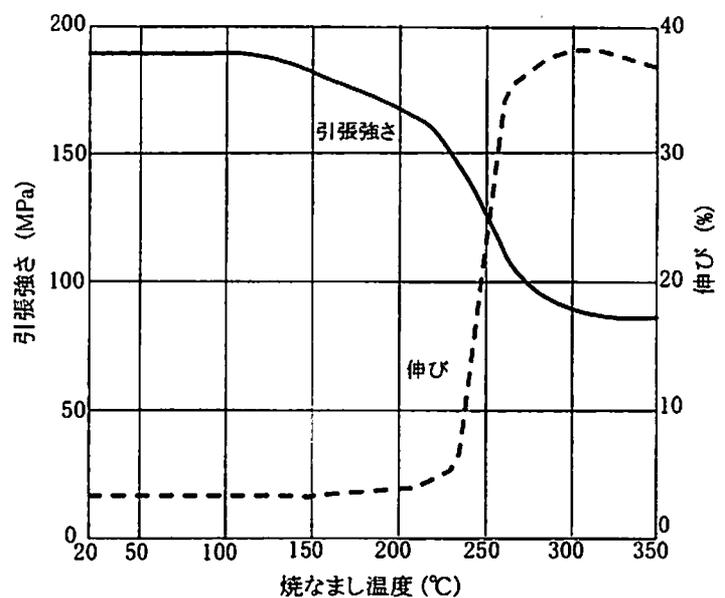


図3-2 焼なまし温度と機械的性質の関係

問3. Cuを2～5% (重量%)程度含むAl-Cu合金を溶体化処理後、急冷し、その後人工時効処理すると、不安定な過飽和固溶体は徐々に平衡組織 (Al母相にθ相 (安定相)が析出した2相組織)へと移行するが、この過程における中間段階において顕著な硬さの増加が起こる。これを時効硬化と呼んでいる。150℃で時効したAl-4%Cu合金の時効硬化曲線 (硬さ-時効時間曲線)を描き、【 】内に示したキーワードを用いて硬さ変化の理由について説明せよ。組織の模式図を描いて説明してもよい。

【 GP(1)ゾーン, GP(2)ゾーン, θ'相, 整合, 転位 】

4. 次の文章を読み、下の問1～7に答えよ。

図4-1に示すように、ある金属結晶中で、紙面に垂直な $z$ 軸に平行な2本の刃状転位AおよびBが $h$  ( $h > 0$ )だけ離れたすべり面上に存在するとき、 $h$ を一定に保ってすべり運動する転位Bが、転位Aから受ける力について考える。ここで、転位AおよびBの転位線方向は共に $z$ 軸の正の向きとし、バーガスベクトルは共に $b = [b, 0, 0]$ とする。転位Aの位置を $z$ 軸上 ( $x=0, y=0$ )に固定したとき、転位Bが転位Aから受ける力の $x$ 成分は、すべり方向に測った距離 $x$ の関数として

$$F_x = D \frac{x(x^2 - h^2)}{(x^2 + h^2)^2} \quad (4-1)$$

と表される。ただし、 $D = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)}$ で、 $\mu$ は剛性率、 $\nu$ はポアソン比である。転位Bのすべり面上での位置を変化させたときの $F_x$ の変化を図示したものが図4-2である。

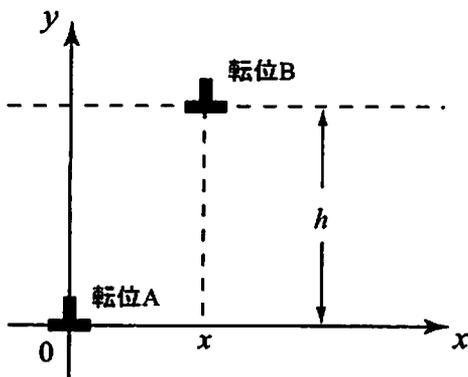


図4-1 異なるすべり面上にある同符号の平行な刃状転位AおよびB。

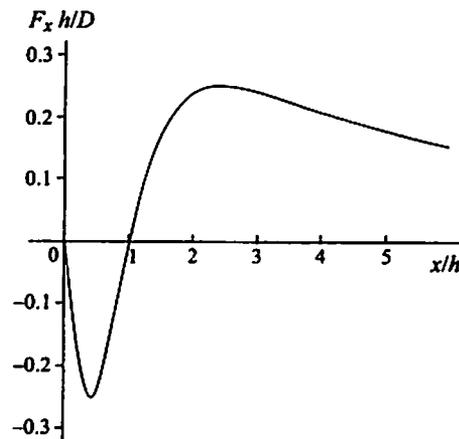


図4-2 転位Bに働く $x$ 方向の力 $F_x$ 。縦軸の値は $D/h$ で、また、横軸の値は $h$ で規格化してある。

- 問1. 図4-1において転位Bが $x = 2h$ の位置にあるとき、転位Bが転位Aから受ける $x$ 方向の力は、引力と斥力のどちらとなるか答えよ。
- 問2. 転位Bが $-5h \leq x \leq 0$ の範囲内に位置するときの $F_x$ を、解答用紙の図中に描け。
- 問3. 転位Bが転位Aに対して最も安定に存在できる位置の $x$ の値を答えよ。ただし、 $-5h \leq x \leq 5h$ の範囲で考えるものとする。
- 問4. 刃状転位Bのバーガスベクトルが $b' = [-b, 0, 0]$ となった場合、この転位B'が原点にある転位Aから受ける力の $x$ 成分 $F_x'$ を、式(4-1)の右辺の文字を用いて表せ。
- 問5.  $x \geq 0$ における $F_x'$ を、解答用紙の図中に描け。
- 問6. 問4および問5で考えた転位B'が転位Aに対して最も安定に存在する位置の $x$ の値を答えよ。ただし、 $0 \leq x \leq 5h$ の範囲で考えるものとする。
- 問7. 異符号同士の2つの平行な刃状転位が安定位置で対となって配列したものを何と呼ぶか答えよ。

5. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

問1. 金属の塑性変形はある特定の結晶面上の特定の方向でのすべりによって起こり、その面と方向の組合せをすべり系とよぶ。純鉄は  $A_3$  点を挟んで高温側では fcc 構造の  $\gamma$ -Fe、低温側では bcc 構造の  $\alpha$ -Fe となり、変形する際のすべり系は異なる。図 5-1 において(a)は  $\gamma$ -Fe のすべり面とすべり方向の一例をその単位胞に描いたものであり、同様に(b), (c), (d)は  $\alpha$ -Fe のすべり面の異なる 3 つの例を描いたものである。

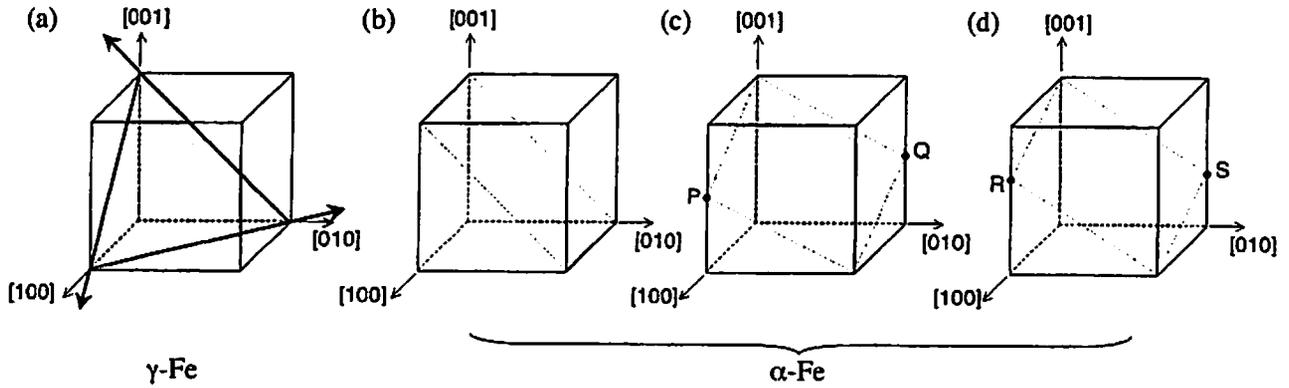


図 5-1  $\gamma$ -Fe のすべり系 (a) および  $\alpha$ -Fe のすべり面 (b), (c), (d)

- (1) 図 5-1(a) の灰色の面の面指数を記せ。また、その面上にある 3 つの矢印の方向の指数を解答用紙の図中に記せ。
- (2)  $\gamma$ -Fe のすべり系の数は全部でいくつあるかを記し、その算出の根拠を述べよ。
- (3) 図 5-1(b), (c), (d) の灰色の面の面指数を記せ。ただし、図(c)における P および Q 点は  $[001]$  方向の格子の中点、また、図(d)における R および S 点はそれぞれ  $[001]$  方向の格子の  $2/3$  および  $1/3$  の高さである。
- (4) 図 5-1(b), (c), (d) の面上にあるすべり方向を解答用紙の図中に記入し、その指数を記せ。
- (5) 図 5-1(b), (c), (d) に記したすべり系の組合せはそれぞれいくつあるかを記せ。
- (6)  $\alpha$ -Fe において上記(b), (c), (d) のすべり面ですべりが働く場合、すべり系は全部でいくつあるかを記せ。

問2. 鋼は  $\gamma$ -Fe 領域から室温まで急冷するとマルテンサイト変態する。この熱処理を焼入れとよぶ。炭素含有量の多い鋼を焼入すると、一部の  $\gamma$ -Fe は未変態のまま準安定相として残る場合がある。焼入した鋼は通常硬くて脆いため適当な温度まで加熱して焼もどしを行う。図 5-2 に  $\gamma$ -Fe 領域から焼入した Fe-0.94% (重量%) C 鋼の棒材を約  $550^\circ\text{C}$  まで連続的に昇温し、その後室温まで冷却したときの棒の長さの変化を示す。

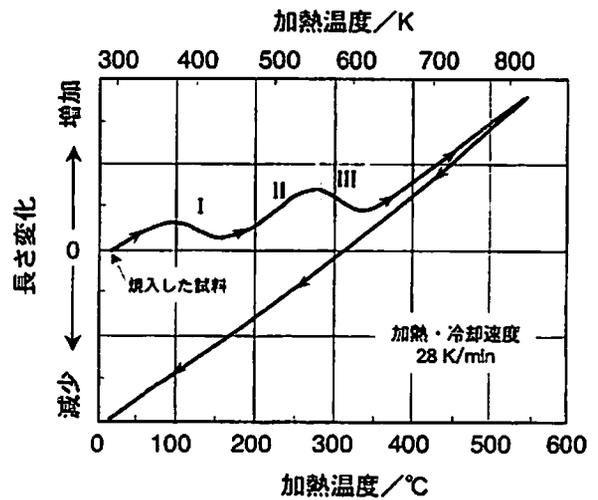


図 5-2 焼入した Fe-0.94% C 鋼の焼もどしによる長さの変化

- (1) 図 5-2 の昇温中の領域 I では長さの収縮が起こる。この収縮が起こる理由について説明せよ。
- (2) 図 5-2 の昇温中の領域 II では長さの膨張が起こる。この膨張が起こる理由について説明せよ。
- (3) 図 5-2 の昇温中の領域 III では長さの収縮が再び起こる。この収縮が起こる理由について説明せよ。