

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

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B

物質科学創造B

材料物理学C

20 大修

時間 午後1時30分～午後4時

材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C

（無機材料系）

注意事項

1. この試験問題は、専門科目「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」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 すべてについて答えよ。ただし、問題の5は、5-1と5-2のいずれか一方を選択して設問に答えよ。
3. 解答は全て専門科目「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」（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. イオン結晶に関して、下記の設問(a), (b)に答えなさい。

(a) 次の文章中の①～⑩に最も適する語句、数字を入れて文章を完成しなさい。

三次元空間に同じ半径の球を最も密に詰める配列として、図 1-1 の ① 構造と図 1-2 の ② 構造がある。イオン結晶では、陰イオンがこれらの配列をとる結晶構造が多く知られており、陽イオンは陰イオン配列の隙間に入る。どちらの配列においても、陽イオンが入り得る隙間は、陰イオン 1 個あたり、 ③ 個の四面体位置と ④ 個の八面体位置である。

① において、四面体位置の半数を陽イオンが占める構造が ⑤ 構造である。一方、 ② で四面体位置の半数を陽イオンが占めると ⑥ 構造となる。また、 ① の八面体位置のすべてを陽イオンが占めると ⑦ 構造となるのに対し、 ② の八面体位置のすべてを陽イオンが占めると ⑧ 構造となる。

⑦ 構造では陽イオンを中心とした 6 配位八面体が ⑨ 共有しているが、 ⑧ 構造では ⑩ 共有の八面体の鎖を作っていることが特徴的である。

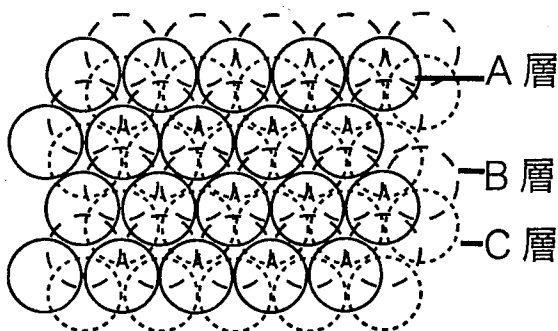


図 1-1

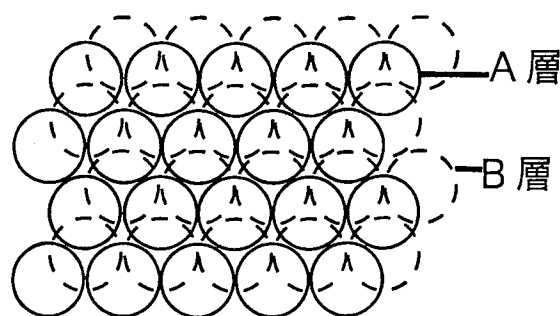
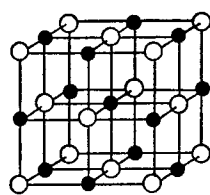
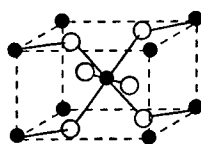


図 1-2

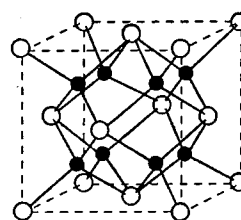
(b) 設問(a)の⑤, ⑥, ⑦, ⑧に対応する結晶構造図を図 1-3 の A, B, C, D, E, Fの中から選びなさい。



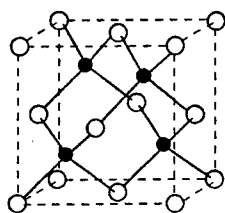
A



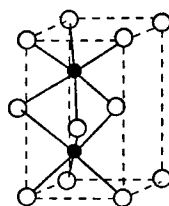
B



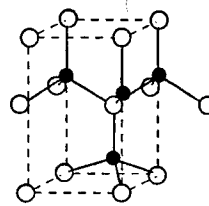
C



D



E



F

図 1-3

2. 図 2-1 と 図 2-2 は、温度変化にともなう試料物質の状態変化を考察するための概念図であり、縦軸はギブズエネルギー (G)、横軸は温度 (T) である。エントロピーとエンタルピーは温度によって変化しないと考え、両図中の線①と線②は、直線近似されている。

下記の設問(a)~(f)に答えなさい。なお、DTA-TGは、示差熱分析と熱重量分析の同時測定ができる装置である。

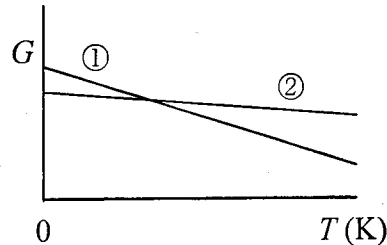


図 2-1

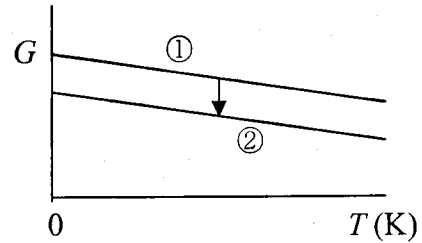


図 2-2

- (a) 直線①、②の勾配と $T=0\text{ K}$ における縦軸との切片は、それぞれどのような物理量を示しているか答えなさい。
- (b) 図 2-1 と 図 2-2 は、それぞれ可逆変化、不可逆変化のどちらを示しているか答えなさい。
なお、図 2-2 の矢印は線①の状態から線②の状態へ変化することを示している。
- (c) ある試料の DTA-TG 昇温測定を行ったところ、吸熱ピークが現れたが、質量変化は測定されなかった。この測定結果について図 2-1 または図 2-2 を使って簡単に説明し、その具体例を 1 つ挙げなさい。また、この吸熱ピークにともなうエンタルピー変化とエントロピー変化は正か負か答えなさい。
- (d) DTA-TG 昇温測定において、吸熱ピークとともに質量減少が測定される場合の具体例を 1 つ挙げなさい。
- (e) 別の試料の DTA-TG 昇温測定を行ったところ、発熱ピークが現れたが、質量変化は測定されなかった。この測定結果について図 2-1 または図 2-2 を使って簡単に説明し、その具体例を 1 つ挙げなさい。
- (f) DTA-TG 昇温測定において、発熱ピークとともに質量減少が測定される場合の具体例を 1 つ挙げなさい。

3. 下記の設問(a), (b)に答えなさい.

(a) 次の文章中の①～⑤に適当な数式または語句を入れなさい.

図 3-1 に示すように, 1つの電子が原子核のまわりの半径 r [m] の円周上を角速度 ω [rad·s⁻¹] で等速円運動している. また, 図 3-2 に示すように, 電流 i [A] がループを作っているとき, その面積を S_A [m²] とすると, 磁気モーメント M と電流 i の関係は, 真空の透磁率 $\mu_0 (= 4\pi \times 10^{-7} \text{ [H·m}^{-1}\text{)])}$ を使って $M = \mu_0 i S_A \text{ [Wb·m]}$ で与えられる. 図 3-1 に示した電子の運動は $-e\omega/2\pi$ [A] の電流に相当するから, 電子の運動により生ずる磁気モーメントは

$$M = \boxed{\text{①}} \quad (1)$$

となる. この電子の角運動量 P [kg·m²·s⁻¹] は, 電子の質量を m [kg] とすると

$$P = \boxed{\text{②}} \quad (2)$$

であるから, (1), (2)式より

$$M = \boxed{\text{③}} P \quad (3)$$

の関係が得られる. また, 1つの電子の角運動量は, $\hbar = h/2\pi$ を用いて $P = \ell\hbar$ で表される.

ここで, h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ [J·s]}$) であり, ℓ はオービタル角運動量量子数と呼ばれる整数である. (3)式より

$$M = - \boxed{\text{④}} \ell \quad (4)$$

が得られる. ここで④は $\boxed{\text{⑤}}$ と呼ばれる定数である.

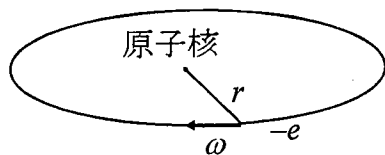


図 3-1

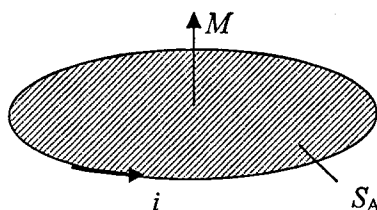


図 3-2

(b) 1つの電子殻に属する i 番目の電子のスピン角運動量を $\vec{s}_i$, オービタル角運動量を $\vec{l}_i$ とするとき, 電子殻の全スピン角運動量は $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ で与えられ, 全オービタル角運動量は

$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ で与えられる. $\vec{S}$ と $\vec{L}$ から全角運動量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ が形成される.

このことを参考にして, $\text{Ho}^{3+} (4f^0)$ を例にフントの規則について説明しなさい.

4. 物質の粘弾性的性質を表す模型の1つに、ばねとダッシュポットを直列につないだ Maxwell モデルがある (図 4-1). Maxwell モデルに周期的な応力が作用するとき、その複素弾性率を、ばねのヤング率 E 、ダッシュポットの粘性係数 η 、周期的応力の振幅 σ_0 、歪 ε 、時間 t 、角速度 ω を用いて導きたい。以下の設問(a), (b)に答えなさい。

- (a) 次の文章中の①～⑧に適する数式を記入しなさい。

フックの法則をばねに適用すると、

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

が得られる。式(1)に周期的応力 $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ を代入して整理すると、

$$\varepsilon = \text{①} \quad (2)$$

となり、さらに、式(2)を時間 t について微分すると、

$$\dot{\varepsilon} = \text{②} \quad (3)$$

が得られる。一方、ダッシュポットに作用する応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ との関係は、ニュートン粘性を仮定すると、粘性係数 η を用いて次式で表される。

$$\sigma = \text{③} \quad (4)$$

式(4)に周期的応力 $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ を代入して整理すると、

$$\dot{\varepsilon} = \text{④} \quad (5)$$

となる。Maxwell モデルに、以上で求めた式を適用すると、

$$\dot{\varepsilon} = \text{⑤} \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (6)$$

が得られ、式(6)を時間 t に関して積分すると、

$$\varepsilon = \text{⑥} \quad (7)$$

となる。複素弾性率 $E^*(\omega)$ は、

$$E^*(\omega) = \sigma / \varepsilon \quad (8)$$

で定義される。式(8)中の σ に周期的応力 $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ を ε に式(7)を代入し、 $\eta/E = \tau$ と置いて分母を有理化し、実部と虚部に分離すると、

$$E^*(\omega) = \text{⑦} + i \text{⑧} \quad (9)$$

となる。ここで、式(9)右辺の実部を動的貯蔵弾性率(E')、虚部を動的損失弾性率(E'')という。

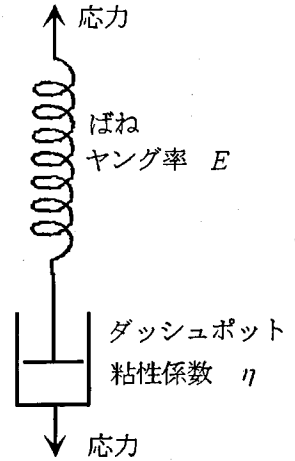


図 4-1

- (b) 設問(a)で導出した動的貯蔵弾性率(E')と動的損失弾性率(E'')の $\omega\tau$ 依存性を、横軸に $\omega\tau$ の対数を取り概略図で示しなさい。

5. 下記の問題5－1または5－2のいずれか一方を選択して設問に答えなさい。 なお、両方に解答した場合には採点されないので注意すること。

5－1. 物質や材料の組成や構造を調べるために、電磁波などを利用したさまざまな分析機器が使われている。そのような目的で実験を行う際に通常使われる測定法や装置などの名称、測定に使われる線源、利用している主な現象、得られる情報などを以下のA～D群にそれぞれ示した。以下の設問(a), (b)に答えなさい。

(a) A群の中から4つの方法を選び、それぞれと強い関連性のある語句をB～Dの各群から1つずつ選んで4つ組み合わせを作りなさい。ただし、各群の語句は重複して選択できないものとする。

(b) 3つの容器に CaF_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の粉末が別々に入っている。A群の中の方法を利用し、これらの粉末を判別したい。判別が容易な方法を2つ選び、どのように判別できるかを簡潔に説明しなさい。

A群 DSC, FTIR, ICP, 核磁気共鳴, SEM, 偏光顕微鏡, XRD, 蛍光X線

B群 X線, 可視光, ガンマ線, 紫外線, 赤外線, 中性子線, 電子線, 熱線

C群 回折, 回転, 吸収, 振動, 摂動, 透過, 反射, 分解

D群 屈折率, 形態, 格子振動, 構造, 相転移, 組織, 組成, 融点

5-2. 酸化物セラミックスの焼結に関する下記の設問(a), (b)に答えなさい。

- (a) 次の①～⑤に適当な語句あるいは式を入れて文章を完成しなさい。ただし、ベクトル $\bar{\gamma}_{sv}^1$, $\bar{\gamma}_{sv}^2$, $\bar{\gamma}_{ss}$ の大きさを、それぞれ γ_{sv}^1 , γ_{sv}^2 , γ_{ss} とする。

焼結の後期段階では、図 5-2-1 に示した 2 次元モデル図のように気孔が粒子に取り囲まれた状態が現れる。気孔表面と粒界の交点 P には、2 つの ① 張力 $\bar{\gamma}_{sv}^1$, $\bar{\gamma}_{sv}^2$ と粒界の ② 張力 $\bar{\gamma}_{ss}$ が作用している。① 張力 $\bar{\gamma}_{sv}^1$ と $\bar{\gamma}_{sv}^2$ は大きさが同じ ($\gamma_{sv}^1 = \gamma_{sv}^2 = \gamma_{sv}$) であり、それらが作る角度 ϕ は二面角と呼ばれている。平衡状態に達すると、3 つの張力 $\bar{\gamma}_{sv}^1$, $\bar{\gamma}_{sv}^2$, $\bar{\gamma}_{ss}$ の間には等式 ③ が成立し、このときの二面角を ϕ_0 とすると、 ϕ_0 , γ_{sv} , γ_{ss} の間に次の関係式が成り立つ。

$$\text{④} \quad (1)$$

この二面角 ϕ_0 は、⑤ 二面角と呼ばれている。二面角がこの ⑤ 二面角からずれると 3 つの張力 $\bar{\gamma}_{sv}^1$, $\bar{\gamma}_{sv}^2$, $\bar{\gamma}_{ss}$ のバランスが崩れ、焼結の進行にともなって気孔の大きさが変化する。

多くの酸化物では、① 張力 $\bar{\gamma}_{sv}^1$, $\bar{\gamma}_{sv}^2$ は ② 張力 $\bar{\gamma}_{ss}$ の約 2 倍の大きさをもっている。つまり、おおよそ $\gamma_{sv} = 2\gamma_{ss}$ が成立する。この式を、(1)式に代入すると、⑤ 二面角として $\phi_0 = 151^\circ$ が得られる。

- (b) 設問(a)の「3つの張力がつりあった二面角」 ϕ_0 はパラメータ[気孔径/粒径]の関数で表され、化学ポテンシャルを用いた計算から図 5-2-2 のような曲線が求められている。この図から、設問(a)で求めた「 $\phi_0 = 151^\circ$ 」に対応する[気孔径/粒径]の値は約 1.4 になる。 $\phi_0 = 151^\circ$ の材料で[気孔径/粒径]の値がこの 1.4 より小さい場合、気孔は収縮するが、1.4 より大きい場合、気孔は膨張する。

このことを参考にして、一般に緻密な焼結体を得るために、焼結の初期・中期段階でとるべき方策について説明しなさい。

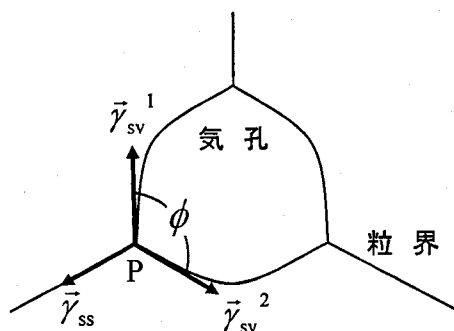


図 5-2-1 粒子に取り囲まれた気孔の 2 次元モデル

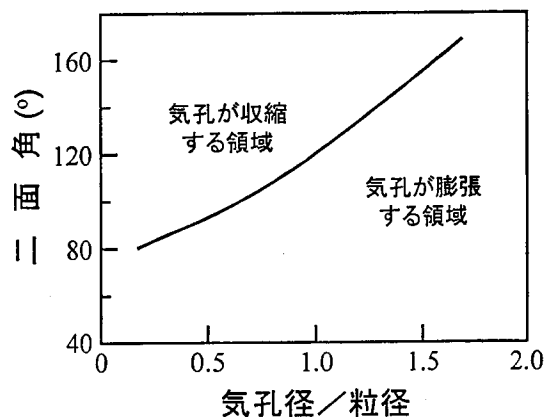


図 5-2-2 気孔の収縮、膨張と二面角、[気孔径/粒径]の関係