

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）

21 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）

21 大修

材料工学B（無機材料系）

時間 午後1時30分～午後4時

物質科学創造（無機材料系）

材料物理学（無機材料系）

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）

注意事項

1. この試験問題は、専門科目「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（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. NaCl と CsCl は、それぞれ無機結晶の典型構造である塩化ナトリウム型と塩化セシウム型の構造を取る。NaCl は立方晶系で空間群 $Fm\bar{3}m$ 、密度 $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、一方、CsCl は立方晶系で空間群 $Pm\bar{3}m$ 、密度 $4.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。以下の設問(a)~(d)に答えなさい。

(a) それぞれの結晶構造を図示し、その特徴を簡潔に説明しなさい。

(b) Na, Cs, Cl のイオン半径をそれぞれ 0.10, 0.17, 0.18 nm とし、両構造において最近接の陽イオンと陰イオンは接触しているものとして、NaCl と CsCl の格子定数を求めなさい。

(c) 分子量を M 、単位胞体積を V 、アボガドロ数を A_v として、それぞれの結晶の密度を求める式を導きなさい。

(d) それぞれの結晶構造において、 220 回折に対する結晶構造因子(F)を求めなさい。ただし、

$$F = \sum_n f_n \exp(2\pi i X_n)$$

で表され、 f_n は原子散乱因子で、Na, Cs, Cl の f_n をそれぞれ $f_{\text{Na}}, f_{\text{Cs}}, f_{\text{Cl}}$ とする。また、 i は虚数単位($i^2 = -1$)、 $X_n = hx_n + ky_n + lz_n$ で h, k, l は結晶面指数、 x_n, y_n, z_n は単位格子内の n 番目の原子の座標位置を意味している。

2. 下の文章中の空欄に適切な語句，記号あるいは式を入れ文章を完成させなさい。また，図2-2，図2-3を解答用紙に書き写し，下の文章中に示されている④から⑦の直線を図中に入れ，番号をつけなさい。ただし，解答に際しては，次の記号を用いなさい。

$\Delta_{\text{fus}}H$ ：融解のエンタルピー変化， $\Delta_{\text{fus}}S$ ：融解のエントロピー変化，

$\Delta_{\text{fus}}V$ ：融解の体積変化，

$\Delta_{\text{vap}}H$ ：蒸発のエンタルピー変化， $\Delta_{\text{vap}}S$ ：蒸発のエントロピー変化，

$\Delta_{\text{sub}}H$ ：昇華のエンタルピー変化， $\Delta_{\text{sub}}S$ ：昇華のエントロピー変化，

ΔG^0 ：(気相→凝縮相)の標準ギブズエネルギー変化， K ：(気相→凝縮相)の平衡定数，

p ：圧力， T ：温度， R ：気体定数。

なお，対象となる温度と圧力の範囲では，エンタルピー変化とエントロピー変化は，一定であるとし，また，(気相→凝縮相)は，気相から凝縮相への状態変化を表わす。

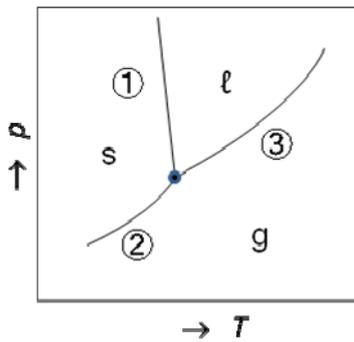


図2-1

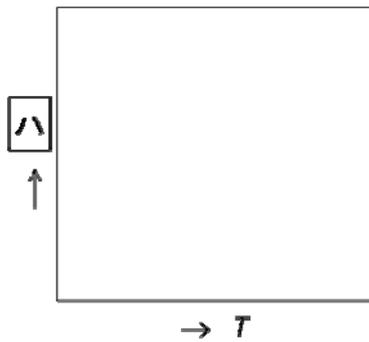


図2-2

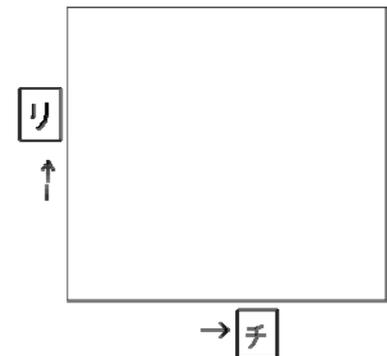


図2-3

ある物質の三重点近くの相図(図2-1)において，固相(s)，液相(ℓ)，気相(g)をわける3本の線分のうち，①は直線であり，その傾き(dp/dT)は，あるいはで表すことができる。また，②と③は曲線であるが，図2-1を図2-2，図2-3のように作図しなおしたところ，いずれも直線となった。

図2-2の横軸は T のまま，縦軸をエリンガム図にならって， $\Delta G^0 = -RT \ln K =$ とした。図2-2の④は図2-1の②に対応し，その傾きは， $T=0$ での切片はである。また，図2-2の⑤は，図2-1の③に対応し，その傾きは， $T=0$ での切片はである。

図2-3は，アレニウスプロットのように横軸を，縦軸をとして作図されている。図2-1の②と③は，図2-3の⑥と⑦に，それぞれ対応し，直線⑥の傾きは，直線⑦の傾きはである。

3. Y_2O_3 を固溶させた ZrO_2 の低酸素分圧での電気伝導度の温度変化を図 3-1 に示す. Y_2O_3 の固溶量は十分少なく, 点欠陥の会合は起こらないものとする. 以下の設問(a), (b)に答えなさい.

(a)次の文章中の①～⑩に最も適当な語句, 用語, 記号, 式を入れなさい.

定比イオン結晶中の代表的な点欠陥として, 同数の陽イオン空孔と陰イオン空孔から構成される①型欠陥, および, 格子間イオンとそのイオンの空孔から構成される②型欠陥がある. 一般に, これらの欠陥の濃度は, 不純物や, 異価イオンの導入によって生成される欠陥の濃度に比べて低い. 異価イオンの導入による欠陥の生成反応では, 物質収支が保たれていることと, 欠陥の有効電荷の総和が 0 となる③条件が満たされていることが必要である.

ZrO_2 への Y_2O_3 の固溶にともなう欠陥生成反応は, Kröger-Vink の表記法を用いると,



となる. ここで, ③条件から,

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{④} \quad (2)$$

の関係式が成り立つ. 図 3-1 のイオン伝導性領域では, 空孔拡散機構によって酸化物イオンの拡散が起こり, 伝導性を生じる.

図 3-1 の電子伝導性領域では, 次の反応により, 電子と酸素空孔が生成される.



この反応の平衡定数 K は,

$$K = p_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 \quad (4)$$

と表される. ここで p_{O_2} は酸素分圧, n は電子濃度を表す.

(2)式と(4)式の関係から, 一定の温度で酸素分圧が増加すると, 酸素空孔濃度は⑥し, 電子濃度は⑦することがわかる. 従って, 酸素分圧が増加すると図 3-1 中の⑧領域は, ⑨い温度側に移動する. また, Y_2O_3 の固溶量が増加すると⑧領域は, ⑩い温度側に移動することが予想される.

(b)図 3-1 中に数字で表記した読み取り値より, 酸化物イオンの拡散係数の活性化エネルギーを求めなさい. ただし, eV 単位で有効数字二桁で表すこと. なお, ボルツマン定数 k と電気素量 e の比は $k/e = 8.62 \times 10^{-5} \text{ J/C K}$ である.

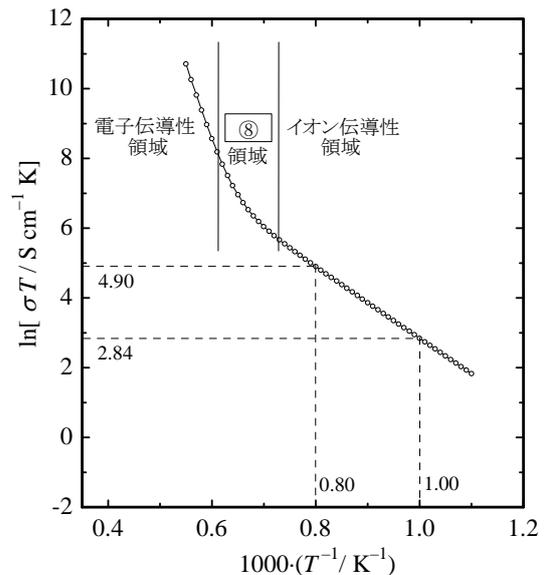


図 3-1 Y_2O_3 を固溶した ZrO_2 の電気伝導度の温度変化.

4. 物質の誘電率および誘電損失に関する以下の設問(a)~(c)に答えなさい。

- (a) 次の文章中の①~⑫に最も適する式，記号または語句を入れて文章を完成しなさい。
次式で表される正弦波の交流電場 E を物質に印加した場合について考える。

$$E = E_0 \exp i\omega t \quad (1)$$

ここで， ω は角周波数， t は時間， i は虚数単位($i^2 = -1$)である。この交流電場に対する誘電応答としての電束密度 D が，

$$D = D_0 \exp i(\omega t - \delta) \quad (2)$$

で表されるとする。ここで δ は電場と電束密度の位相差である。また，物質の複素誘電率 ϵ^* は $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ で定義され，電束密度 D は次の式で与えられる。

$$D = \epsilon^* E = (\epsilon' - i\epsilon'')E \quad (3)$$

(1), (2), (3)式より，

$$D = (\epsilon' - i\epsilon'')E_0 \exp i\omega t = D_0 \exp [\quad \text{①} \quad] \exp i\omega t \quad (4)$$

が得られる。ここで(4)式と公式 $\exp i\delta = [\quad \text{②} \quad]$ から， ϵ' および ϵ'' は $\cos \delta, \sin \delta$ を用いて， $\epsilon' = [\quad \text{③} \quad]$ ， $\epsilon'' = [\quad \text{④} \quad]$ と表すことができ，また，誘電正接($\tan \delta$)は， $\tan \delta = [\quad \text{⑤} \quad]$ で表される。物質が誘電損失のない理想的な誘電体の場合には， $\delta = [\quad \text{⑥} \quad]$ となるため，誘電正接は $[\quad \text{⑦} \quad]$ となる。一方，物質が電気抵抗で等価的に表される場合には， $\delta = [\quad \text{⑧} \quad]$ となり，誘電正接は $[\quad \text{⑨} \quad]$ となる。

物質を流れる電流密度 I は，電束密度 D を時間 t で微分することで得られ，(1), (3)式より

$$I = \frac{dD}{dt} = \epsilon' \frac{dE}{dt} + \epsilon'' \omega E \quad (5)$$

となる。ここで，右辺第1項は変位電流を第2項は伝導電流を表している。物質の電気伝導がオームの法則に従う場合には，複素誘電率の虚数部 ϵ'' は電気伝導度 σ を用いて， $\epsilon'' = [\quad \text{⑩} \quad]$ と表される。

物質に交流電場を印加したときに生ずる単位時間あたりのエネルギー損失 W は，次式で与えられる。

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T E \cdot I dt \quad (6)$$

ここで， $T = 2\pi / \omega$ は交流電場の周期である。交流電場を $E = E_0 \cos \omega t$ で表すとき，(5)式を用いて(6)式は，

$$W = - \frac{\epsilon'}{T} \int_0^T [\quad \text{⑪} \quad] dt + \frac{\epsilon''}{T} \int_0^T [\quad \text{⑫} \quad] dt \quad (7)$$

と変形される。

- (b) 変位電流ではエネルギー損失が起こらないことを示せ。

- (c) 伝導電流によるエネルギー損失を誘電正接($\tan \delta$)を用いて示せ。

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

5-1. 次の(a)~(c)の文章の空欄に、下段の[]内から適当な語句を選び、文章を完結しなさい。ただし、語句は重複して選択できないものとする。

- (a) ① 分光法は、エネルギー5~40eV の範囲にある ② あるいは ③ を用いて材料を励起することにより放出される ④ のエネルギーを測定する表面分析法である。前者は、② ① 分光法と呼ばれ、④ の結合エネルギーを測定して組成・結合状態を調べる方法である。後者は、③ ① 分光法と呼ばれ、⑤ の電子状態を調べるために有効である。
- (b) ⑥ 分光法は、⑦ 変換を利用した測定技術により大きく発展した。この分光法は、物質の⑧ のエネルギーを測定して物質を同定することができる。一方、⑨ 分光法は、⑩ 光源を利用することにより発展した。この分光法は、入射した光子のエネルギーが失われて散乱される⑪ を測定する分析法である。
- (c) 走査型⑫ 顕微鏡は、白金ロジウム合金などの⑬ を用いて、それと表面の間に起こる⑭ 現象を利用して⑮ 物質の表面の形態を調べる装置である。また、⑯ 顕微鏡は、尖った⑰ をカンチレバーに取り付けて表面を走査し、表面と⑰ との間に働く⑱ によるカンチレバーのたわみを測定することで、⑲ 物質だけでなく、⑳ 物質の表面の形態も調べることができる。

- | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|--------|------|------|----|----|
| 赤外 | 紫外 | 硬紫外線 | 可視光 | ラマン | オージェ | レーザー | | |
| イオン | X線 | 電子線 | 光電子 | エネルギー | フーリエ | ラプラス | | |
| 原子間力 | 探針 | 細管 | 形状 | 熱 | 力 | 電荷 | 抵抗 | 内殻 |
| 原子価殻 | 原子核 | 格子振動 | 化学結合 | ストークス線 | 伝導性 | | | |
| 非伝導性 | 熱伝導性 | トンネル | 容量 | 過渡 | | | | |

5-2. セラミックスの焼結は物質移動のための駆動力と物質輸送経路が深く関わって進行する。次の記述を読んで、下記の設問(a)–(b)に答えなさい。

物質の平衡蒸気圧は平面上と曲面上で異なり、曲面上では平面上の平衡蒸気圧に比べて次式の ΔP だけ変化する。

$$\Delta P = (2P_0\gamma V_m / RT\rho) \quad (1)$$

ここで、 P_0 : 平面上の平衡蒸気圧, γ : 表面張力, V_m : モル体積, R : 気体定数, T : 温度, ρ : 曲率半径である。ただし、 ρ は、凸面では正、凹面では負の値をとる。

- (a) 図 5-2-1 に示すように、物質 A の表面が I の部分（凸部：曲率半径 ρ_1 ）と II の部分（凹部：同 ρ_2 ）からなっている。物質 A が温度 T において高い蒸気圧をもつとき、I 部と II 部の表面直上での物質 A の蒸気圧の差を考慮して、蒸発した A 分子が輸送される経路と方向を図示し、そのようになる理由を説明しなさい。さらに、その温度で長時間保持したとき、時間の経過にともなう物質 A の表面形状の変化を図示し、そのようになる理由を説明しなさい。

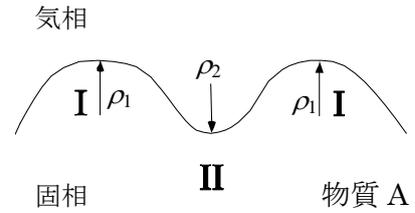


図 5-2-1

- (b) 図 5-2-2 に示すように、物質 B の表面が I の部分（凸部：曲率半径 ρ_1 ）と II の部分（凹部：同 ρ_2 ）からなっている。物質 B 中に生成した空孔は、“真空が物質 B 中に蒸発したもの”と見なすことができ、空孔濃度は表面形状によって変化する。温度 T における物質 B の I 部と II 部の表面直下での空孔濃度の差について考慮し、空孔拡散機構によって物質移動が起きる場合の空孔の輸送経路と方向を図示し、そのようになる理由を説明しなさい。さらに、その温度で長時間保持したとき、時間の経過にともなう物質 B の表面形状の変化を図示し、そのようになる理由を説明しなさい。

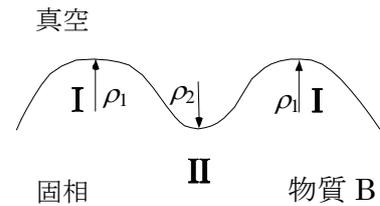


図 5-2-2