

2021年度

東京大学大学院 工学系研究科
マテリアル工学専攻
入学試験問題

マテリアル工学基礎
【第2問 組織学】

2020年8月25日(火) 11:15 ~ 12:00

- 注意事項 -

- 1) この問題の試験時間は45分である。
- 2) 解答用紙に受験番号と氏名を記入すること。
- 3) 解答用紙は、1枚目, 2枚目, 3枚目, 4枚目の順に使用すること。
- 4) 解答用紙の裏面には答案を書かないこと。ただし、裏面を下書き用紙として使用してもよい。
- 5) 日本語か英語で解答すること。
- 6) 解答用紙は試験監督の指示に従って、試験後に1枚ずつすべてアップロードすること。
- 7) 問題のPDFファイルはすべての試験が終了した後に完全に削除し、配布や改変は絶対に行わないこと。

Department of Materials Engineering
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo

Entrance Examination for YR 2021

Fundamentals of Materials
【Problem 2】 Metallography

11:15 ~ 12:00
Tuesday, August 25, 2020

- Attentions -

- 1) The examination duration of this problem is 45 minutes.
- 2) Fill in your examinee number and name on the answer sheets.
- 3) The answer sheets must be used in the order of sheet 1, sheet 2, sheet 3, and sheet 4.
- 4) Do not write your answer on the back sides of the answer sheets. However, you may use the back sides as draft sheets.
- 5) Answer in English or Japanese.
- 6) After the examination, upload all the answer sheets one by one according to the direction by the examination officers.
- 7) This problem PDF file must be completely deleted after all the examinations are completed and must never be distributed or modified.

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

【第2問】組織学

同素変態を示すほとんどの金属元素では、原子の充填率の低い構造が高温相となる。しかしながら、Fe においては充填率の低い体心立方 (bcc) 構造を持つ α -Fe が低温相 (< 1184 K) , 充填率の高い面心立方 (fcc) 構造を持つ γ -Fe が高温相 (> 1184 K) となる。この現象を、 α -Fe の磁気転移に関連づけて考察してみよう。

1. イジングモデルに基づいて、 N 個のサイトに N_+ 個のアップスピン \uparrow (+) と N_- 個のダウンスピン \downarrow (-) を配置させる場合の、すべてのスピンの自由エネルギー F_{spin} を考える ($N = N_+ + N_-$)。ここで、磁化の程度を表すパラメータ $X = (N_+ - N_-)/N$ を定義する。 $|X| = 1$ は、すべてのスピンの向きがそろった状態の強磁性、 $X = 0$ は、+ と - を同数含む常磁性を表す。ここでは、簡単のために最近接スピン間相互作用のみを考慮する。このとき、可能なスピン配列は ++, --, +- である。 N が十分に大きいとき、各々のスピン対の数 P_{++} , P_{--} , P_{+-} は以下で与えられる。

$$P_{++} = \frac{Nz}{2} \left(\frac{N_+}{N}\right)^2, \quad P_{--} = \frac{Nz}{2} \left(\frac{N_-}{N}\right)^2, \quad P_{+-} = Nz \left(\frac{N_+}{N}\right) \left(\frac{N_-}{N}\right)$$

ここで、 z は配位数である。

- (1) ++ および -- のスピン対は 1 対あたり $-\varepsilon$ の引力エネルギーを持ち、+- のスピン対は 1 対あたり $+\varepsilon$ の斥力エネルギーを持つ。このとき、スピン間相互作用エネルギーの総和 E_{spin} を X を用いて表せ。
- (2) スピン配置のエントロピー S_{spin} を、 N , X およびボルツマン定数 k_B を用いて表せ。必要であれば $\ln N! \sim N \ln N - N$ を用いよ。
- (3) 温度 T における熱平衡状態での磁化の程度を表すパラメータ $|X_0|$ は、 X を変数とする $F_{\text{spin}} (= E_{\text{spin}} - TS_{\text{spin}})$ が極小となる条件より求められる。 T

と $|X_0|$ の関係式が

$$z\varepsilon|X_0| = \frac{k_B T}{2} [\ln(1 + |X_0|) - \ln(1 - |X_0|)]$$

となることを示せ。これをもとに、キュリー点 T_c 近傍では $|X_0| \ll 1$ であるとして、 T_c を z , ε および k_B を用いて表せ。必要であれば $\ln(1+x) \sim x$ ($|x| \ll 1$) の近似式を用いよ。

- (4) (3)で得た結果をもとに、 α -Fe の T_c を 1000 K として ε を有効数字 2 桁で求めよ。ここで、 $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。この ε の値を用いて、 α -Fe の $|X| = 1$ の状態から $X = 0$ の状態への転移にともなうスピン 1 モルあたりの E_{spin} の変化量 ΔE_{spin} を有効数字 2 桁で求めよ。アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。
- (5) 金属の融解における 1 モルあたりのエンタルピー変化 ΔH_m の経験則として、 $\Delta H_m \sim R \cdot T_m$ (R は気体定数 $8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T_m は金属の融点) が知られている。 $T_m = 1000 \text{ K}$ である金属の ΔH_m と、(4)で求めた ΔE_{spin} の値を比較し、充填率の低い bcc 構造 (α -Fe) が低温で安定相となる理由を説明せよ。なお、 γ -Fe は高温 ($> 1665 \text{ K}$) で再び bcc 構造 (δ -Fe) へと変態する。
- (6) ここで示したスピンモデルは、Fe に対して用いることは本来適切ではない。50 字程度でその理由を述べよ。

2. 我々の文明を支える鉄鋼材料は、 γ - α 相変態を含む種々の相変態を利用した組織制御によって優れた機械特性を実現している。古来より、鋼の高強度化プロセスとして「焼入れ*」が用いられてきた。焼入れの最中に進行する γ - α 相変態の特徴を、変態中の原子挙動や、変態により得られる組織の観点から箇条書きで 3 つ挙げよ。

* 鉄鋼材料を高温の γ 相領域に保持した後、水中に投じるなどして急速冷却を施す処理のこと。

【Problem 2】 Metallography

For most metal elements that show allotropic transformation, the structure with low atomic packing ratio becomes the high temperature phase. However, in the case of Fe, α -Fe having a body-centered cubic (bcc) structure with a low packing ratio becomes a low temperature phase (< 1184 K), and γ -Fe having a face-centered cubic (fcc) structure with a high packing ratio becomes the high temperature phase (> 1184 K). Let us consider this phenomenon in terms of the magnetic transition of α -Fe.

1. Based on the Ising model, consider the free energy of all spins, F_{spin} , when N_+ up-spins $\uparrow(+)$ and N_- down-spins $\downarrow(-)$ are arranged at the total number of N sites ($N = N_+ + N_-$). Here, the parameter showing the degree of magnetization, $X = (N_+ - N_-)/N$, is defined. $|X| = 1$ represents the ferromagnetic state where all spin directions are the same, and $X = 0$ represents the paramagnetic state where $+$ and $-$ are equally mixed. Here, consider only the nearest-neighbor spin interactions for simplicity. Then, the possible spin arrangements are $++$, $--$, and $+ -$. When N is sufficiently large, the numbers of each spin pair, P_{++} , P_{--} , and P_{+-} , are given as below;

$$P_{++} = \frac{Nz}{2} \left(\frac{N_+}{N}\right)^2, \quad P_{--} = \frac{Nz}{2} \left(\frac{N_-}{N}\right)^2, \quad \text{and } P_{+-} = Nz \left(\frac{N_+}{N}\right) \left(\frac{N_-}{N}\right),$$

where, z represents a coordination number.

- (1) Spin pairs of $++$ and $--$ have the attractive energy of $-\varepsilon$ per one pair, and spin pairs of $+ -$ have the repulsive energy of $+\varepsilon$ per one pair. In this case, express the total sum of spin interaction energy, E_{spin} , using X .
- (2) Express the entropy of the spin configuration, S_{spin} , using N , X , and Boltzmann constant, k_B . Use $\ln N! \sim N \ln N - N$, if necessary.
- (3) The parameter, $|X_0|$, showing the degree of magnetization in the thermal equilibrium state at a temperature, T , can be obtained from the minimum

condition of $F_{\text{spin}} (= E_{\text{spin}} - TS_{\text{spin}})$ with a variable X . Show that the relationship between T and $|X_0|$ is given as

$$z\varepsilon|X_0| = \frac{k_B T}{2} [\ln(1 + |X_0|) - \ln(1 - |X_0|)].$$

On this basis, express the Curie point T_c using z , ε , and k_B , by assuming $|X_0| \ll 1$ in the vicinity of the T_c . If necessary, use the approximate expression $\ln(1+x) \sim x$ ($|x| \ll 1$).

- (4) Based on the result obtained in (3), and given that T_c of α -Fe is 1000 K, estimate the ε value with two significant digits. Use $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Using the ε value obtained, estimate the change of E_{spin} per 1 mole of spin, ΔE_{spin} , with two significant digits, accompanied with the transition of α -Fe from the state of $|X| = 1$ to the state of $X = 0$. Avogadro constant is $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
 - (5) It is known that the empirical rule of enthalpy change in melting of metal per 1 mole, ΔH_m , is given as $\Delta H_m \sim R \cdot T_m$ (R is the gas constant $8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and T_m is melting point). By comparing the ΔH_m for the metal with $T_m = 1000 \text{ K}$ to the ΔE_{spin} value obtained in (4), explain the reason why the bcc structure (α -Fe), which has a low packing ratio, becomes a stable phase at low temperatures. Note that γ -Fe transforms into the bcc structure (δ -Fe) again at high temperatures ($> 1665 \text{ K}$).
 - (6) The spin model presented here is essentially inappropriate for applying to Fe. Describe its reason in about 30 words.
2. Excellent mechanical properties of steel materials that support our civilization have been realized through the microstructural control utilizing various phase transformations including the γ - α phase transformation. “Quenching*” has been used as a process for strengthening steels since ancient times. Describe the characteristics (in three bullet points) of the γ - α phase transformation that progresses

during quenching in terms of the atomic behaviors during the transformation and microstructures obtained by the transformation.

* A process in which steel materials are held in the high-temperature γ -phase region and then rapidly cooled, such as by being immersed into water.