

平成31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

平成30年8月28日(火) 午前9:00 ~ 12:00

受験番号(Examinee No.)

- 注意事項 -

- 1) 試験時間は180分である。
- 2) 問題はマテリアル工学基礎の問題冊子(5問)および化学(マテリアル工学専攻受験者用)の問題冊子(3問)の8問ある。この中から4問を選択して解答すること。5問以上解答した場合は全問無効となる。
- 3) 解答は必ず1問を1枚の解答用紙に記入すること。解答用紙には選択した問題の番号を記入すること。用紙の表面だけで書ききれない場合には、裏面を使用すること。
- 4) 日本語か英語で解答すること。
- 5) 計算には問題冊子の余白などを適宜使用すること。
- 6) 問題冊子にも受験番号を記入すること。
- 7) 問題冊子は持ち帰らないこと。

(計算用紙)

(計算用紙)

(計算用紙)

(計算用紙)

【第4問】

1. 図1に示すように、水平面と角度 α をなす粗い斜面上に置かれた一様な球に関する運動について考える。ここで、 M 、 r をそれぞれ球の質量、半径とし、 I を球の中心軸周りの慣性モーメント、 g を鉛直下方向の重力加速度とする。また、球と斜面との静止摩擦係数を μ 、動摩擦係数を μ' とする。斜面に沿って下向きを x 軸の正方向、これと垂直下向きを y 軸の正方向とし、球の回転軸周りの回転角を θ (反時計周りを正) とする。なお、初期状態で球は静止しているとする。以下の問いに答えよ。

- (1) 球が斜面上を滑らずに転がり落ちる場合、球中心の x 方向の加速度を求めよ。
- (2) 球が斜面上を滑らずに転がり落ちるための角度 α の条件を M 、 r 、 I 、 μ を用いて示せ。
- (3) 球が斜面上を滑りながら転がり落ちる場合、球中心の x 方向の加速度を求めよ。
- (4) 同じ斜面上に置かれた質量 M 、半径 r 、厚さ t の一様な円板が、回転軸を水平に保ちながら滑らずに転がり落ちる場合を考える。円板と(1)の球とのどちらの加速度が大きいか、80文字程度で理由とともに説明せよ。

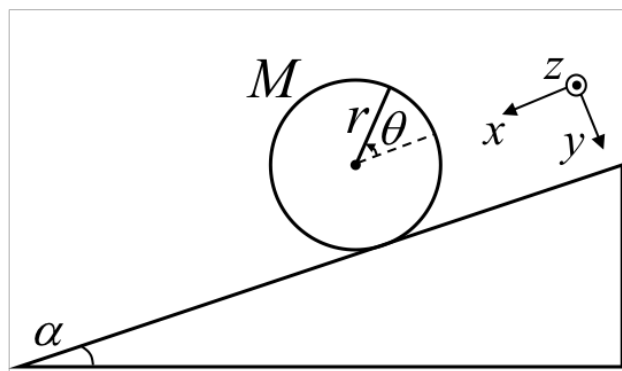


図1

2. 図2に示すように、平面応力状態にある一様な薄板材に働く応力について考える。ここで、 x , y 方向に垂直な断面に生じる垂直応力をそれぞれ σ_x , σ_y , これらの断面上で生じるせん断応力を τ_{xy} とする。以下の問いに答えよ。

- (1) x 軸に垂直な面 A_0 から角度 θ だけ傾いた面 A における垂直応力 σ_θ , およびせん断応力 τ_θ を求めよ。
- (2) モールの応力円を描き, 主応力 σ_1 , σ_2 ($\sigma_1 > \sigma_2$) および最大せん断応力 τ_{\max} を求めよ。
- (3) $\sigma_x = 50 \text{ MPa}$, $\sigma_y = 30 \text{ MPa}$, $\tau_{xy} = 10\sqrt{3} \text{ MPa}$ のとき, 最大主応力方向と x 軸とのなす角を求めよ。

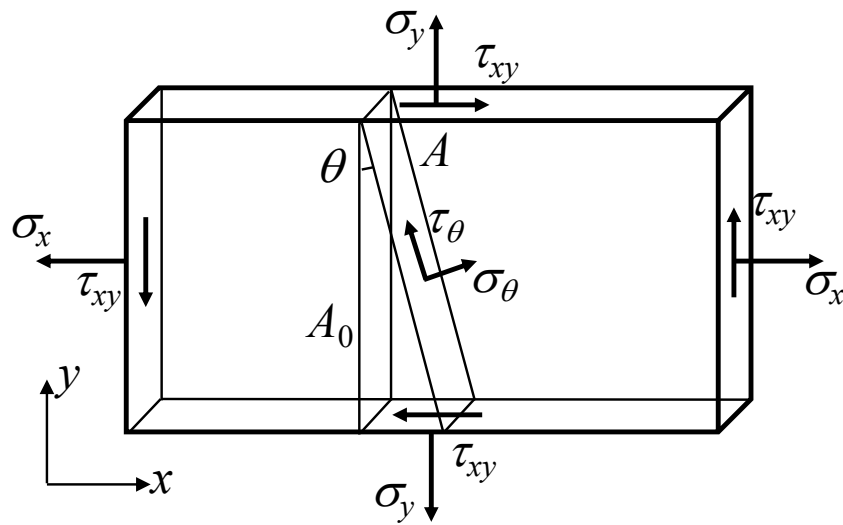


図2

【第5問】

結晶固体の格子比熱を統計力学に基づいて考察する。以下の問いに答えよ。ただし、 k_B , h はそれぞれボルツマン定数, プランク定数を示す。また、 $\beta = (k_B T)^{-1}$, $\hbar = h/(2\pi)$ とする。ここで、 T は温度を示す。

1. 温度 T の熱溜と接して平衡状態にある、体積 V と粒子数 N が一定の系について考察する。この系が i 番目の微視的状态にある確率 p_i は、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad \text{①}$$

で与えられる。ただし、 E_i はこの状態の系のエネルギーとする。ここで Z は、分配関数とよばれ、

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{②}$$

で定義される。ただし、和はすべての可能な微視的状态にわたってとるものとする。以下の問いに答えよ。

- (1) この系の内部エネルギー U が、

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad \text{③}$$

となることを示せ。

- (2) 定積熱容量 C_V が、

$$C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad \text{④}$$

となることを示せ。

2. m 個の同種原子からなる結晶固体について考察する。各原子は、平衡位置の周りで3次元的に振動する。この系が、等しい固有角振動数 ω をもった $3m$ 個の独立した1次元調和振動子の集まりとみなせるものとする。固有角振動数 ω の1つの1次元調和振動子のエネルギーは、

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad \textcircled{5}$$

で与えられる。ここで、 n は励起されているフォノンの数（励起数）である。 j 番目の調和振動子の励起数を n_j とおくと、この系の微視的状态は $3m$ 個の励起数 $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_{3m})$ で指定できる。この系が温度 T の熱溜と接して平衡状態にあるとき、以下の問いに答えよ。

- (1) 分配関数 Z が、

$$Z = \left(\sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_i) \right)^{3m} \quad \textcircled{6}$$

となることを示せ。さらに、式⑥が、

$$Z = \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^{3m} \quad \textcircled{7}$$

となることを示せ。

- (2) 内部エネルギー U と定積熱容量 C_V が、

$$U = 3m\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) \quad \textcircled{8}$$

$$C_V = 3mk_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \quad \textcircled{9}$$

となることを示せ。

- (3) $T \gg \hbar\omega/k_B$ なる高温域で $C_V = 3mk_B$ となることを示せ。これは、固体元素のモル比熱が $3R$ (R : 気体定数) となることを示している。この法則の名称を答えよ。

(4) 図1にAu, Ag, Cuのいずれかの物質について, 実験によって得られた1 g 当たりの定積熱容量 (定積比熱) の温度依存性を示す。どの物質の実験結果か, 理由とともに答えよ。必要に応じて以下の値を用いてよい。

Cuの原子量 : 63.5, Agの原子量 : 108, Auの原子量 : 197, アボガドロ定数 : $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

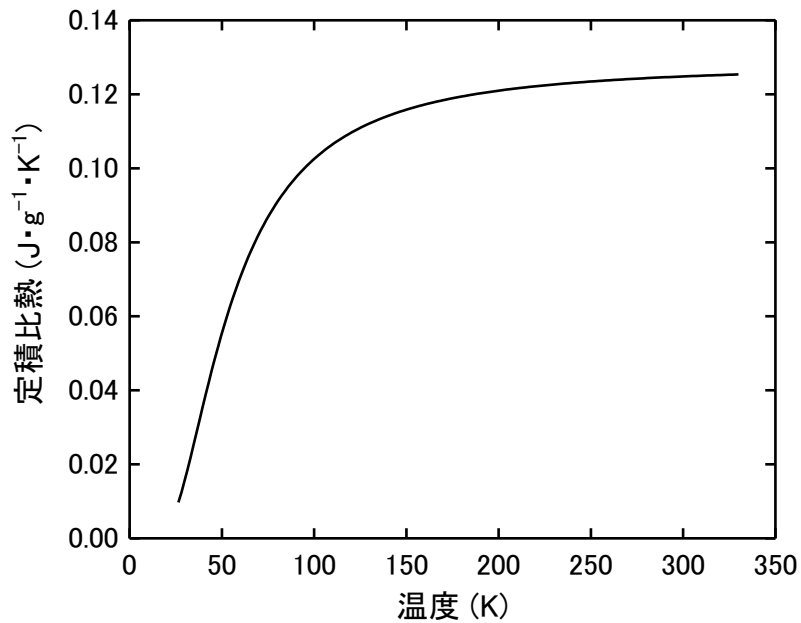


図1

【第6問】

2つの同種貴（希）ガス原子が原子半径に比べて十分に遠い距離 R 離れている場合に働く相互作用を考える。貴（希）ガス原子内の電荷分布は量子力学的な効果によって揺らいでいる。この状況を、図1に示すように同一の x 軸上に存在する正電荷と負電荷で構成された2つの1次元調和振動子でモデル化する。正電荷は固定されているものとし、負電荷の運動のみを考える。正電荷の電荷量を q 、負電荷の電荷量を $-q$ とする。正電荷1を原点とした負電荷1の座標を x_1 とする。同様に正電荷2を原点とした負電荷2の座標を x_2 とする。なお、 x_1 と x_2 は図1の右向きを正とする。以下では負電荷の質量を m_e とし、プランク定数 h を用いて $\hbar = h/(2\pi)$ とする。また、クーロン定数は真空の誘電率を ϵ_0 として $1/(4\pi\epsilon_0)$ とする。

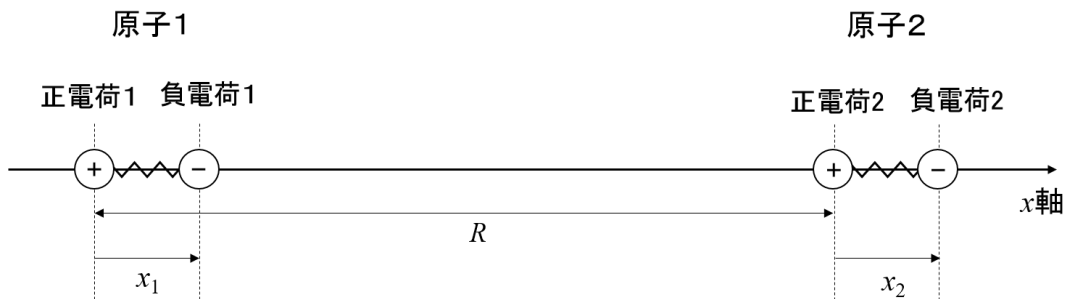


図1

質量 m_e の粒子による1次元調和振動のシュレディンガー方程式は、一般に次の式①で表される。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2 \right\} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x) \quad \text{①}$$

ただし、 ω は固有角振動数であり、 x は粒子の座標を表す。 $\varphi_n(x)$ は第 n 励起状態の波動関数である。 E_n はその固有値であり、次の式②で表される。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \textcircled{2}$$

基底状態の波動関数 $\varphi_0(x)$ と第一励起状態の波動関数 $\varphi_1(x)$ は、それぞれ次の式③および式④で与えられる。

$$\varphi_0(x) = C_0 \exp\left(-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2\right) \quad \textcircled{3}$$

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2m_e \omega}{\hbar}} x \varphi_0(x) \quad \textcircled{4}$$

ただし、 C_0 は規格化定数である。

(1) C_0 を用いずに以下の積分を計算せよ。

$$\langle \varphi_1 | x | \varphi_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^*(x) x \varphi_0(x) dx$$

ただし、 $\varphi_1^*(x)$ は $\varphi_1(x)$ の複素共役を表す。また、第 n 励起状態の波動関数 $\varphi_n(x)$ と第 m 励起状態の波動関数 $\varphi_m(x)$ は以下の式を満たす。

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = \delta_{nm}$$

- (2) 図1中の、正電荷1と正電荷2、負電荷1と負電荷2、正電荷1と負電荷2、正電荷2と負電荷1の間に働くクーロン相互作用エネルギーをそれぞれ求めよ。それらを足しあわせて得られる摂動ポテンシャル V を求めよ。
- (3) $|x_1|, |x_2| \ll R$ として、2次までのテイラー展開によって、 V が以下のように近似できることを示せ。

$$V \sim -\frac{q^2 x_1 x_2}{2\pi \epsilon_0 R^3}$$

次に、 V の影響がなく、図1中の2つの調和振動子が独立している場合、全体のハミルトニアン H_0 は、次の式⑤で表される。

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{1}{2} m_e \omega^2 x_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} m_e \omega^2 x_2^2 \quad (5)$$

このハミルトニアン H_0 の固有関数 $\phi_{mn}(x_1, x_2)$ は、第 m 励起状態の波動関数 $\phi_m(x)$ と第 n 励起状態の波動関数 $\phi_n(x)$ の積として式(6)のように定義され、式(7)のシュレディンガー方程式を満たす。

$$\phi_{mn}(x_1, x_2) = \phi_m(x_1)\phi_n(x_2) \quad (6)$$

$$H_0\phi_{mn}(x_1, x_2) = E_{mn}\phi_{mn}(x_1, x_2) \quad (7)$$

ここで、 H_0 の固有値 E_{mn} は、 $E_m + E_n$ で与えられる。

(4) 以下の積分を R の関数として ϕ_0, ϕ_1 を用いずに表せ。

$$\langle \phi_{11} | V | \phi_{00} \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \phi_{11}^*(x_1, x_2) V \phi_{00}(x_1, x_2) dx_1 dx_2$$

ここで、 V は(3)で示した摂動ポテンシャルの近似式で与えられるものとする。

(5) 摂動ポテンシャル V によるエネルギー変化 ΔE は、以下の式で与えられるものとする。

$$\Delta E = \frac{|\langle \phi_{11} | V | \phi_{00} \rangle|^2}{E_{00} - E_{11}}$$

ΔE を R の関数として ϕ_0, ϕ_1 を用いずに表せ。

(6) (5)の結果と同様の原子間距離依存性を持つ、貴(希)ガス原子間の相互作用の名称を答えよ。

【第7問】

A-B 二元系合金における相分離過程について考える。図1の上図は温度 $T=T_1$ における系の 1 mol 当たりの混合の自由エネルギー (ΔF^m) の組成依存性を示し、下図は状態図を示している。図中の α_1, α_2 は、組成は異なるが同じ結晶構造をもつ固溶体である。このとき、混合による体積変化は微小であり、無視できるものとする。また、B の濃度 (モル分率) を c とし、 ΔF^m が式①のように表せるとして、以下の各問いに答えよ。

$$\Delta F^m(c) = \Omega c(1-c) + RT\{(1-c)\ln(1-c) + c\ln c\} \quad \cdots \textcircled{1}$$

ただし、 Ω : 相互作用定数 ($\Omega > 0$)、 R : 気体定数とする。

- (1) 式①が $c = 0.5$ に関して対称であることを考慮して、温度 T における α_1 に対するBの固溶限 c_a を求めよ。ただし、 $c_a \ll 1$ とする。
- (2) 温度 $T=T_1$ においてBの濃度 c_b の均一固溶体にわずかな濃度変動が生じると、 ΔF^m は減少し、相分離は自発的に進行する。このような相分離過程の名称を答えよ。また、このような相分離が進行するBの濃度範囲を求めよ。
- (3) この二元系合金が相分離を起こす臨界温度 T_c を求めよ。
- (4) (2)の濃度範囲以外の二相共存領域において過飽和固溶体が相分離を起こす場合、どのように相分離が進行するか、100字程度で答えよ。

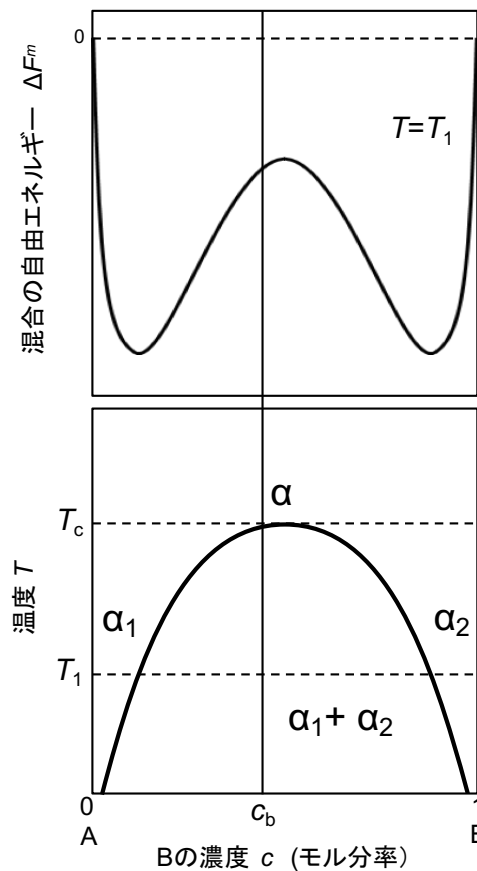


図 1

上述(2)のような相分離過程が自発的に進行していくと、局所的な濃度勾配にともなうエネルギーの上昇が無視できなくなり、その効果を考慮しなければならない。図 2 に模式的に示すように、 x 方向に平均濃度 c_0 から微小な濃度揺らぎ $c - c_0 = A_0 \cos \beta x$ が発生したとする。ここで、 β は波数、 A_0 は定数とする。このとき、系全体の自由エネルギー F_{total} は局所的な濃度勾配にともなう過剰エネルギーの項 $K \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2$ を導入して、以下の式②のように与えられるものとする。

$$F_{\text{total}} = \int_V \left[f(c) + K \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dV \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで、 $f(c)$ は濃度 c における均一な物質の単位体積当たりの自由エネルギーを表す。ただし、 V は体積を表し、 $K (K > 0)$ は定数である。

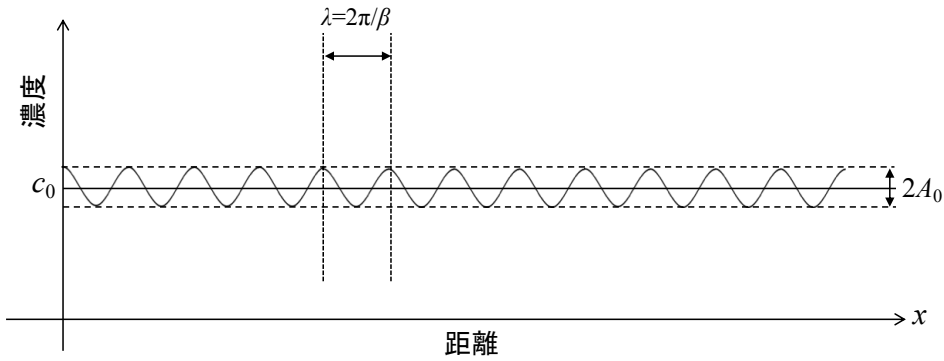


図 2

- (5) 以下の式③が成り立つとき、波数 β をもつ濃度揺らぎによって系の自由エネルギーが低下することを示せ。

$$\beta < \sqrt{-\frac{1}{2K} \left(\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} \right)_{c=c_0}} \quad \dots \textcircled{3}$$

ただし、以下の式④および式⑤が成り立つものとする。

$$f(c) = f(c_0) + (c - c_0) \left(\frac{\partial f(c)}{\partial c} \right)_{c=c_0} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \left(\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} \right)_{c=c_0} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\int (c - c_0) dV = 0 \quad \dots \textcircled{5}$$

- (6) 濃度揺らぎが拡散方程式にしたがって時間とともに成長する過程を考える。その初期において濃度変動量 $c - c_0$ は時間を t とすると、以下の式⑥および式⑦のように導出できるものとする。

$$c - c_0 = A \exp(v(\beta)t) \cos \beta x \quad \dots \textcircled{6}$$

$$v(\beta) = - \left(\left(\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} \right)_{c=c_0} + 2K\beta^2 \right) M\beta^2 \quad \dots \textcircled{7}$$

ここで、 A 、 M は濃度によらない定数とする。このとき、濃度揺らぎが時間とともに増幅するための条件を示し、 $v(\beta)$ を最大にする波数 β_m を求めよ。また、(5)の結果と合わせて、このような相分離の初期過程において、微小な濃度揺らぎがどのように成長するのか100字程度で説明せよ。

【第 8 問】

材料の高純度化法の 1 つに凝固時の偏析を利用する手法があり, 高純度 Si の製造などに用いられている。材料の凝固に関する以下の問いに答えよ。

1. 微小濃度 X_0 の B を含有する A-B 合金を, 均一液体状態から冷却して凝固するプロセスを考える。A-B 系の部分状態図を図 1 に示す。A の融点は T_M , 濃度 X_0 の B を含有する A-B 合金の固相線温度は T_1 である。

- (1) この合金の凝固開始直後の固相中 B の濃度を, X_0 を用いて示せ。
- (2) この合金の凝固過程にて固相および液相中で成分の拡散が十分に速い場合 (平衡凝固), 凝固した固相の割合が f_s のときの固相中 B の濃度を, X_0 と f_s を用いて示せ。
- (3) この合金が平衡凝固する際, $T_1 < T < T_M$ における液相の割合を T, T_M, T_1 を用いて示せ。また, 求めた液相の割合の, 温度に対するグラフの概形を示せ。
- (4) この合金の凝固過程において固相中での成分の拡散は無視でき, 液相中での成分の拡散は十分に速い場合, 凝固した固相の割合が f_s のときの固液界面における固相中 B の濃度を, X_0 と f_s を用いて示せ。

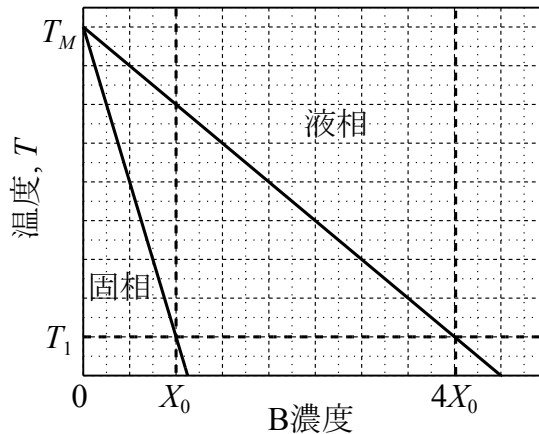


図1 A-B 二元系部分状態図

2. 十分な壁厚を持つ鋳型中での金属の一方向凝固について考える。鋳型壁と金属との界面（鋳型内壁面）より十分離れた鋳型壁中での温度を $T = T_0$ (K) で一定とする。鋳型壁の熱伝導度が金属に比べて十分に小さい場合に、図2に示すように金属の固相と液相の温度が一様に融点 T_M (K) に保たれ、鋳型壁中の温度分布は時刻 t (s) において式①のようになる。

$$T = T_0 + (T_M - T_0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \right\} \quad \text{①}$$

ここで、 erf は誤差関数、 x (m) は鋳型内壁面からの距離、 α ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) は鋳型壁の熱拡散率である。鋳型壁の密度と比熱はそれぞれ ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 c ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) であり、金属のモル融解熱と金属の固体のモル体積はそれぞれ L_M ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 V_M ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) である。 α, ρ, c の温度依存性は無視できるものとする。また誤差関数に関しては以下の式②が成立する。

$$\frac{d}{dz} \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \quad \text{②}$$

(1) 式①が、1次元の非定常熱伝導方程式を満たすことを示せ。

(2) 鋳型内壁面において鋳型壁に流入する熱流束 q ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) の大きさを、 $T_M, T_0, t, \alpha, \rho, c, L_M, V_M$ のうち必要なものを用いて示せ。

- (3) 凝固にともない平滑な固液界面が図2中で左に移動するとき、凝固により生じる潜熱が速やかに鋳型内壁面を通じて鋳型壁中に放出されるとする。鋳型内壁面からの固液界面の距離を、 T_M , T_0 , t , α , ρ , c , L_M , V_M のうち必要なものを用いて示せ。

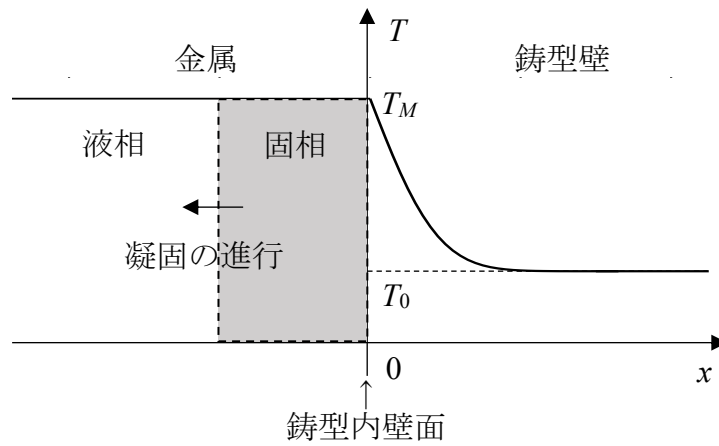


図2 t (s) における鋳型断面の温度分布