

1. 以下の問いに答えよ。

(1) Ni-Cu 系状態図と熱分析曲線 (図 1) に関する以下の問いに答えよ。

(1-1) 以下の文章の空欄 (ア) ~ (ウ) に挿入すべき語句を記せ。

Ni と Cu の混合物は、状態図中 (ア) 線より高温側では、完全に溶け合った融液となり、(イ) 線より低温側では、原子レベルで完全に溶け合った固体となる。このような合金の状態図を (ウ) 型という。

(1-2) Ni の熱分析曲線には水平部分が現れるが、Ni-Cu 系合金 X の熱分析曲線には水平部分が現れない理由について自由度の観点から説明せよ。

(1-3) Ni-Cu 系合金 X を均一熔融状態から緩やかに冷却した時に最初に晶出する結晶に含まれる Cu の濃度を答えよ。

(2) 金の結晶は面心立方構造をとる。金の原子半径は 0.144 nm であるとして、以下の問いに答えよ。ただし、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、金の原子量を 197、有効数字は 3 桁とする。

(2-1) 金の結晶の格子定数を求めよ。ただし、原子を剛体球とみなす。

(2-2) 金の結晶の密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を求めよ。

(2-3) 金の結晶において、(111)面の面間隔を求めよ。

(3) 複合材料に関する以下の問いに答えよ。

(3-1) 表 1 の値を用いて、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) について炭素繊維の長さ方向の弾性係数を求めよ。ここで、プラスチックの体積分率を 0.3 とし、複合則が成り立つものと仮定する。

(3-2) CFRP、アルミニウム合金および鉄鋼の比弾性係数 (弾性係数を比重で割ったもの) を比較して、CFRP の特長や用途について説明せよ。

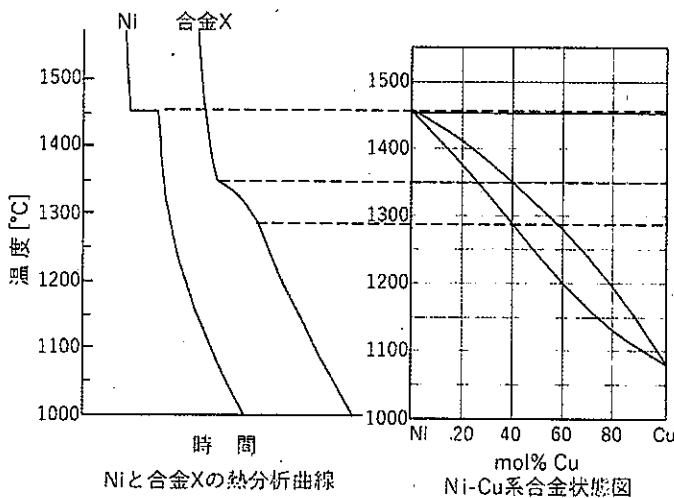


表 1

材料	弾性係数 (GPa)	比重
炭素繊維	400	1.8
プラスチック	3.0	1.2
アルミニウム合金	70	2.7
鉄鋼	210	7.9

図 1

2. 以下の問いに答えよ。

(1) 高温での金属の酸化について記述した次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

酸化のごく初期段階において、密着性が高く非常に薄い酸化物(MO)の皮膜が金属(M)の表面に一樣に生成した後の皮膜の成長は、皮膜/金属界面および皮膜/大気界面における (ア) の差を駆動力とし、原子空孔や格子間原子などの (イ) を介して生じるイオンの拡散と、電気的中性を保つための電子 (e)あるいは正孔 (h⁺) の移動によって説明される。図 2 はこの状況を模式的に表したものである。皮膜の成長を、単純化した次の(a), (b)の二つの場合で考える。

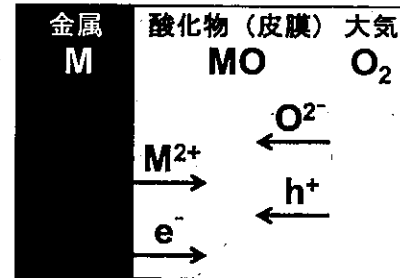


図2

(a) 皮膜中での M²⁺の拡散が O²⁻の拡散に比べて十分に速い場合。

(b) 皮膜中での O²⁻の拡散が M²⁺の拡散に比べて十分に速い場合。

物質が移動する向きを考慮すると、新しい酸化物は(a)では皮膜の (ウ) に、(b)では皮膜の (エ) に生成することがわかる。(a)の場合における皮膜の成長速度を、簡単なモデルで考察する。皮膜の厚さを x 、時間を t とすると、その成長速度は dx/dt と表せる。(a)では皮膜の成長が M²⁺の拡散に支配されるので、成長速度 dx/dt は皮膜中の M²⁺の流束 $J(M^{2+})$ に比例する。一方、M²⁺は皮膜中の金属イオン空孔(V_M)を介して拡散するとすれば、 $J(M^{2+})$ が V_Mの流束 $J(V_M)$ と大きさが等しく向きが反対であるとしてよい。V_Mの拡散は皮膜中の V_Mの濃度勾配で決定されるので、

$$J(M^{2+}) = -J(V_M) = D(V_M) \times \Delta C(V_M) / x$$

と表せる。ここで、 $D(V_M)$ は皮膜中の V_Mの拡散係数を、 $\Delta C(V_M)$ は皮膜/大気界面と皮膜/金属界面における皮膜中の V_Mの濃度差を表す。 $\Delta C(V_M)$ を一定とみなせる条件下では $dx/dt = k/x$ (k : 定数)となる。

このようにして成長した皮膜が金属表面を保護する働きの良否は、酸化物 MO のモル体積($V_{mol}(MO)$)と金属 M のモル体積($V_{mol}(M)$)の比、 $X_{PB} = V_{mol}(MO) / V_{mol}(M)$ に基づくとおおよそ推測することができる。

(1-1) 空欄 (ア) ~ (エ) に挿入すべき語句を記せ。

(1-2) 1273 K の純粋な酸素中でのニッケル(Ni)の酸化における酸化ニッケル(NiO)皮膜の成長では、定数 k が $7.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で与えられるとき、10 時間後に生成している NiO 皮膜の厚さを求めよ。ただし、初期状態では Ni 上に NiO 皮膜はないものとする。

(1-3) $X_{PB} < 1$ のとき、生成する皮膜の特徴を述べよ。また、生成する皮膜の金属表面の保護性はどうか、皮膜の特徴に基づいて述べよ。

(1-4) $X_{PB} > 1$ のとき、生成する皮膜の内部には圧縮応力が働く。この場合、皮膜の保護性が良好なのは、(a)または(b)のいずれの場合か答えよ。その理由も記せ。

(2) 図3は298 Kにおける各イオンの濃度が $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の Fe-H₂O 系の電位-pH 図 (Pourbaix 図) を表している。以下の問いに答えよ。必要であれば次の値を使用し、有効数字は3桁とする。

気体定数 $R=8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2-1) 図中の直線①，②および③に対応する反応式をそれぞれ答えよ。

(2-2) 図中の直線①は電位が -0.617 V で一定であることを示している。直線①に対応する反応の標準電極電位 E° および標準 Gibbs エネルギー ΔG° をそれぞれ求めよ。

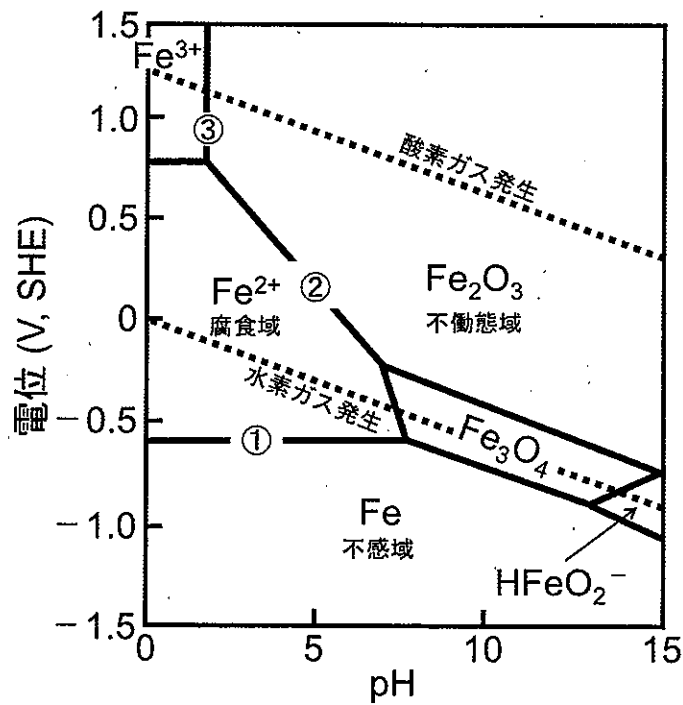


図3