

2023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

2022年8月31日(水) 10:00 ~ 12:00

受験番号(Examinee No.)					

- 注意事項 -

- 1) 試験時間は120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) 問題は4問ある。この中から2問を選択して解答すること。3問以上解答した場合は全問無効となる。
- 4) 1問につき1枚の解答用紙を使用し、選択した問題の番号を丸で囲むこと。解答用紙の表面だけで書ききれない場合には、裏面を使用してよい。
- 5) 日本語または英語で解答すること。
- 6) この問題冊子にも受験番号を記入すること。
- 7) この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 1 問】 熱力学・速度論

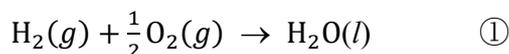
1. 下表の熱力学諸量を用いて以下の問いに答えよ。必要であれば、気体定数 $R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, Faraday定数 $F = 96000 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\log_e 10 = 2.3$ を用いよ。

表 300 K における標準エントロピー S° と標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130	0
$\text{O}_2(g)$	200	0
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70	-290

注： (g) ， (l) はそれぞれ気体，液体であることを示す。

- (1) 300 K, 標準圧力下において次の反応の標準エントロピー変化 ΔS° と標準 Gibbs エネルギー変化 ΔG° を求めよ。



- (2) 図 1 はプロトン伝導性電解質膜を用いた水素燃料電池である。この電池における全反応は①と同じである。アノードとカソードにおける酸化還元半反応式をそれぞれ示せ。また、300 K における起電力 E_1 を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水素燃料電池を構成する物質はすべて 300 K で標準状態にあるものとする。

- (3) 図 2 はプロトン伝導性電解質膜を用いた濃淡電池である。この電池はプロトン伝導性電解質膜によって隔てられた 2 つの容器からなり、それぞれに水素分圧の異なるガスが導入されている。容器 1 と容器 2 の水素分圧をそれぞれ P_1 , P_2 ($P_1 > P_2$)とする。アノードとカソードにおける酸

化還元半反応式をそれぞれ示せ。また、温度 T における起電力 E_2 を R , T , F , P_1 , P_2 を用いて示せ。

(4) 300 K で P_1 が P_2 の 100 倍であるとき、(3) の電池の起電力 E_2 を有効数字 2 桁で求めよ。

(5) 濃淡電池は自動車エンジンの燃焼制御や製鉄所における溶鋼中酸素濃度の管理などに欠かせないセンサとして利用されており、一般にエネルギー貯蔵用としては使われていない。この理由を 50 字程度で述べよ。

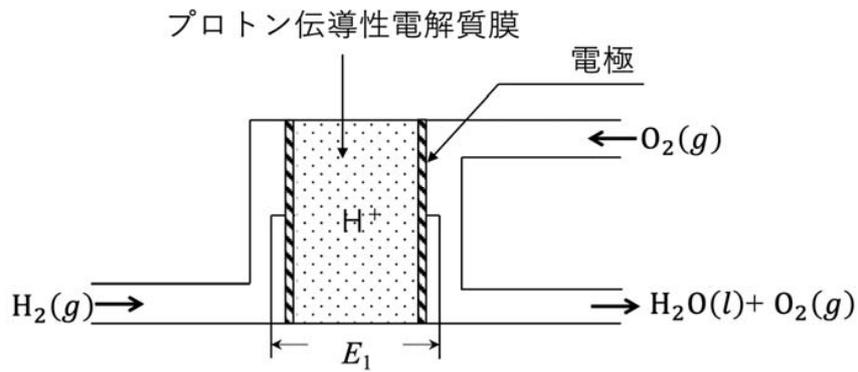


図1

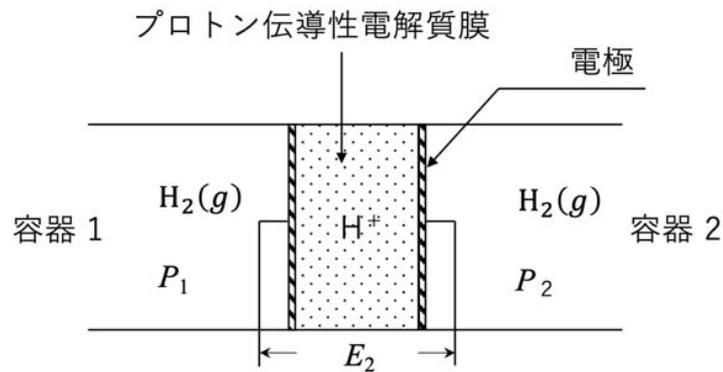


図2

2. 物質が出入りしない閉じた系の容器に入れた溶媒中に反応物 **A** と **B** を均一に溶解した。この溶液中で生じる反応 $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{P}$ について考える。なお、反応中の溶液の温度 T は一定であり、溶液はよく攪拌されて溶液の温度と溶質濃度は常に均一に保たれるものとする。時刻 t における **A**, **B**, **P** の濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, $[P]$ とし、反応開始時 ($t=0$) の **A**, **B**, **P** の濃度をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$, 0 とする。逆反応は無視できるものとして以下の問いに答えよ。必要であれば、気体定数 $R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\log_e 2 = 0.69$ を用いよ。

(1) この反応は熱活性化プロセスであり、速度定数 k が Arrhenius の式に従うとして、分子衝突の頻度因子 A , 反応の活性化エネルギー E_a を用いて k を表せ。

(2) 温度 T を 300 K から 10 K 上昇させると、 k が 2 倍に増加した。この反応の E_a を有効数字 2 桁で求めよ。

(3) この反応は **A**, **B** それぞれについて一次である二次反応であることが分かっている。 t における $[A]$ と $[B]$ を $[A]_0$, $[B]_0$, $[P]$ を用いて表せ。さらに、**P** の生成速度 $d[P]/dt$ を $[A]_0$, $[B]_0$, $[P]$, および k を用いて表せ。

(3) を用いて実験により k を決定する際には、適切な実験条件を設定することで測定や解析を容易にすることが可能である。例えば、 $[A]_0 \neq [B]_0$ のとき、以下の式が得られる。

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \log_e \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = kt \quad \text{②}$$

(4) $[A]_0 \ll [B]_0$ の条件では反応が進行しても $[B]$ がほとんど変化しないため、近似的に $[B] = [B]_0$ とおくことができる。このとき、この反応は近似的に **A** についての一次反応とみなすことができ、この擬一次反応の見かけの速度定数を k' とすると $k' = k[B]_0$ である。 $[A]_0 \ll [B]_0$ を満たす条件下で実験を行ったところ、 $[B]_0$ が $1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ のときに **A** の半減期が 6930 s であることが分かった。 k を有効数字 2 桁で求めよ。

【第2問】組織学

図1に示すA-B二元系置換型固溶体合金の3次元正則溶体モデルを考える。等価な原子サイトが N 個存在し、A原子またはB原子のどちらかが各サイトをランダムに占有する。A原子とB原子の総数はそれぞれ N_A 個と N_B 個であり、最近接原子の数（配位数）は各サイトで等しく z である。また、最近接するA-A対、B-B対、A-B対の結合エネルギーはそれぞれ E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} である。ここで、原子間距離および結合エネルギーは合金の組成に依存しない。また、本モデルは十分に大きく、表面の影響を無視できるものとする。このとき、以下の問いに答えよ。

- (1) Aのモル分率 x_A とBのモル分率 x_B を N_A と N_B を用いて表せ。
- (2) 合金中の最近接A-A対の総数 P_{AA} 、最近接B-B対の総数 P_{BB} 、最近接A-B対の総数 P_{AB} を z 、 N_A 、 N_B を用いて表せ。
- (3) 最近接原子間の結合エネルギーのみを考慮し、合金中における結合エネルギーの総和 H_{AB} を、 N_A 、 N_B を用いずに、 z 、 N 、 E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} 、 x_B を用いて表せ。

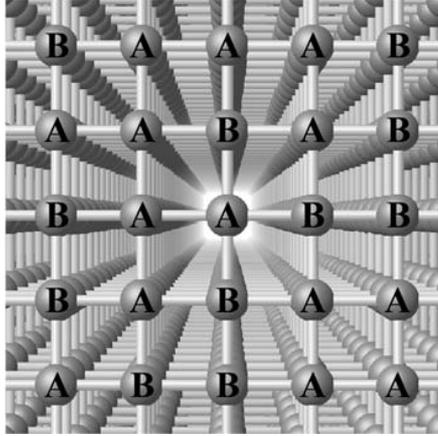


図 1

次に、均一な α 相固溶体がモル分率の異なる 2 つの相に分離する A-B 二元系置換型固溶体合金を考える。この合金を正則溶体と仮定すると、1 モルあたりの混合の Gibbs エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ は

$$\Delta_{\text{mix}}G(x_B) = \Omega (1 - x_B)x_B + RT[(1 - x_B) \log_e (1 - x_B) + x_B \log_e x_B] \quad \text{①}$$

で与えられる。ここで、右辺第一項は 1 モルあたりの混合エンタルピーであり、 Ω は相互作用パラメータ、 R は気体定数、 T は温度である。この合金の温度 T_1 における $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ と状態図を図 2 に示す。図 2 に示すように、 $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ が極小値をとる x_B は x_1 と x_5 、 $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ が極大値をとる x_B は x_3 、 $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ の変曲点における x_B は x_2 と x_4 である。また、相分離が進行する最大の温度（臨界温度）は T_c である。このとき、以下の問いに答えよ。

- (4) 図 1 のモデルの原子数がアボガドロ数 N_{AV} であるとき ($N = N_{\text{AV}}$) を考える。①の右辺第一項は、(3) で求めた H_{AB} から、混合されていない状態の A 結晶と B 結晶内の結合エネルギーの総和 $\frac{1}{2}(zN_{\text{A}}E_{\text{AA}} + zN_{\text{B}}E_{\text{BB}})$ を差し引くことにより求められる。このとき、 Ω を z 、 N_{AV} 、 E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} を用いて表せ。また、 Ω が正の値をとるとき、 E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} の関係式を示せ。

- (5) 均一な α 相固溶体を温度 T_2 から急冷して T_1 で保持したところ、わずかな組成ゆらぎをきっかけに連続的にモル分率が増えながら相分離が進行した。この相分離が進行する固溶体の x_B の範囲を答えよ。また、その理由を 80 字程度で説明せよ。
- (6) (5)以外のある組成では、(5)とは異なる相分離が進行した。この相分離の進み方を(5)の相分離挙動と対比させて 60 字程度で説明せよ。
- (7) x_B に関する①の二階偏導関数を考えることにより T_c を求めよ。

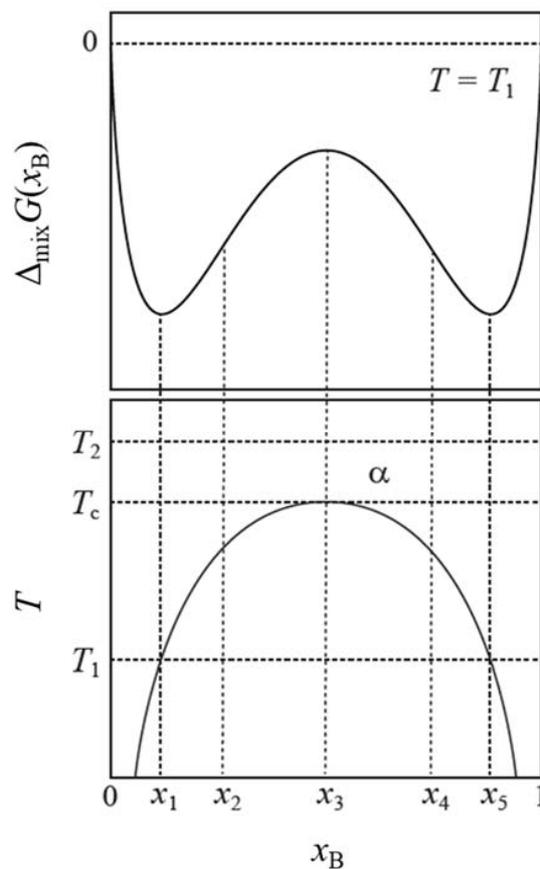


図2

【第3問】材料物性学

体心立方構造を有するNa結晶は導体であり，その自由電子の有効質量は真空中の電子の静止質量とほぼ同じである。Na結晶中の電子について考えよう。辺の長さ a の体心立方格子の基本並進ベクトルは

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \end{aligned} \quad \textcircled{1}$$

で与えられる。ここで， \mathbf{e}_x ， \mathbf{e}_y ， \mathbf{e}_z は，それぞれ直交座標系 (x, y, z) における x 方向， y 方向， z 方向の単位ベクトルである。実空間 x, y, z に対応する逆格子空間の座標系を (k_x, k_y, k_z) とする。以下の問いに答えよ。

1. 基本並進ベクトル①に対応する逆格子の基本ベクトル \mathbf{b}_1 ， \mathbf{b}_2 ， \mathbf{b}_3 を計算せよ。次に，これをもとに，逆格子空間の k_x - k_y 面内でBrillouinゾーンを図示せよ（第1 Brillouinゾーンのみでよい）。Brillouinゾーンの頂点の座標を明示すること。
2. 辺の長さ L の立方体の箱の中に N 個の自由電子が存在する系を考える。電子間の相互作用を無視すると，1電子波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は，時間に依存しないSchrödinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \textcircled{2}$$

を満たす。ここで， \mathbf{r} は位置ベクトル， m_e は真空中の電子の静止質量， $\hbar = h/2\pi$ (h はPlanck定数)， E はエネルギー固有値である。

- (1) 規格化した1電子波動関数

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad \textcircled{3}$$

が②を満足し，対応するエネルギー固有値が

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k}|^2 \quad \text{④}$$

となることを示せ。ここで、 i は虚数単位、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ は波数ベクトルである。

(2) 周期的境界条件を課すことにより、 \mathbf{k} の各成分の取り得る値を求めよ。

(3) 温度0 Kにおいて、自由電子は逆格子空間の原点 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ を中心とする球 (Fermi球) 内部の量子状態を占有する。Fermi球の半径 (Fermi波数) k_F を求めよ。

3. Na結晶は体心立方構造であり、その格子定数は $a = 0.42 \text{ nm}$ 、自由電子密度は $n = 2.7 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ である。Naの自由電子の有効質量は真空中の電子の静止質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ と等しいとしてよい。必要ならば $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、 $(81\pi^2)^{1/3} = 9.3$ の値を用いよ。

(1) k_F の数値を計算し、有効数字2桁で答えよ。

(2) Fermi面を k_x - k_y 面内で図示せよ。Fermi球とBrillouinゾーンの大小関係が分かるようにBrillouinゾーンとともに示すこと。

(3) Fermi球の体積とBrillouinゾーンの体積の比はいくらか。

(4) Na結晶が導体である理由と、その自由電子の有効質量は真空中の電子の静止質量とほぼ同じとなる理由を、これまでの結果と関連付けて100字程度で説明せよ。

【第4問】材料力学

応力とひずみの関係をもとに、材料の破壊について考えよう。

まず応力とひずみの関係を考える。図1に示すように直交座標系 (x_1, x_2, x_3) に置かれた微小な立方体を想像せよ。ただし、材料はYoung率 E 、Poisson比 ν の等方線形弾性体とする。

- (1) x_i 軸に垂直な平面に作用する x_j 軸方向の応力成分を σ_{ij} と表記する。直交座標系に立方体を描き、各面に作用する応力成分 σ_{ij} ($i, j=1, 2, 3$)を矢印で図示せよ。
- (2) σ_{ij} ($i=j$)は垂直応力成分である。立方体に σ_{11} のみが作用するとき、垂直ひずみ成分 $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$ を E, ν, σ_{11} を用いて表せ。
- (3) 立方体に $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ が同時に作用するとき、 x_1 軸の垂直ひずみ成分 ε_{11} は垂直応力成分の寄与の和で与えられる。 ε_{11} を $E, \nu, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ を用いて表せ。
- (4) σ_{ij} ($i \neq j$)はせん断応力成分である。モーメントのつり合いから $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ が成り立つことを示せ。
- (5) 立方体に σ_{12}, σ_{21} のみが作用するとき、応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ とひずみテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}$ の成分は以下で表される。

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\tau}{2G} & 0 \\ \frac{\tau}{2G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \textcircled{1}$$

ここで τ はせん断応力の大きさ、 G は剛性率である。このとき、元の座標系から x_3 軸を中心に 45° 回転させた直交座標系 (x'_1, x'_2, x'_3) における応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}'$ とひずみテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}'$ を表せ。なお、元の座標系における2階のテンソル \mathbf{T} は、 x_3 軸まわりに θ だけ回転させた座標系ではテンソル \mathbf{T}' と変換され、以下の式で表される。

$$\mathbf{T}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{Q}, \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \textcircled{2}$$

ここで \mathbf{Q} は \mathbf{Q} の転置行列である。

(6) (5)の結果を参考にして、 ε_{12} と σ_{12} の間に成り立つ関係を E, ν を用いて表せ。

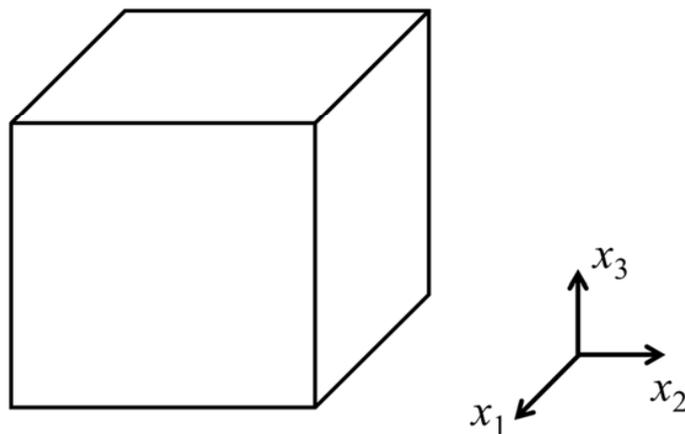


図1

次に材料の破壊を考えよう。図2に示すように、2つの板材を溶接した。溶接した板材は十分に薄く、平面応力状態にあるとみなせるものとする。溶接線方向に垂直な方向を y_1 、溶接線方向を y_2 と定義する。溶接線近傍の位置Pでの応力成分は以下のように計測された。

$$\sigma_P = \begin{pmatrix} 40 & 10\sqrt{3} \\ 10\sqrt{3} & 20 \end{pmatrix} \text{ MPa} \quad \textcircled{3}$$

応力テンソルの固有値は主応力と呼ばれる。最大主応力説では、主応力のうち最大のものが材料の臨界値に達したとき、き裂が生じると考える。この説では、き裂面の法線方向は主応力の方向に一致すると考える。

(7) σ_P の主応力 σ_1, σ_2 ($\sigma_1 > \sigma_2$)を求めよ。

(8) 最大主応力説に従い位置Pでき裂が発生する場合、き裂面の単位法線ベクトルを求めよ。



図 2

【Problem 1】 Thermodynamics and Kinetics of Materials

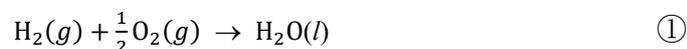
1. Answer the following questions using the thermodynamic quantities in the Table below. If necessary, use the gas constant $R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, Faraday constant $F = 96000 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $\log_e 10 = 2.3$.

Table Standard entropy S° and standard enthalpy of formation $\Delta_f H^\circ$ at 300 K

	$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130	0
$\text{O}_2(g)$	200	0
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70	-290

Note: (g) and (l) indicate gas and liquid, respectively.

- (1) Answer the standard entropy change ΔS° and standard Gibbs energy change ΔG° for the following reaction at 300 K and standard pressure.



- (2) Figure 1 shows a hydrogen fuel cell using the proton-conducting electrolyte membrane. An overall reaction is the same as the reaction $\textcircled{1}$. Give the redox half-reaction equations at the anode and cathode, respectively. Also, answer the electromotive force E_1 at 300 K with two significant digits. Assume that all materials constituting the hydrogen fuel cell are in their standard states at 300 K.
- (3) Figure 2 shows the concentration cell with the proton-conducting electrolyte membrane. This cell consists of two chambers separated by the proton-conducting electrolyte membrane, and gases with different hydrogen partial pressures are introduced into each chamber. Let P_1 and P_2 ($P_1 > P_2$) be the

hydrogen partial pressures of Chamber 1 and Chamber 2, respectively. Give the redox half-reaction equations at the anode and cathode, respectively. Also, show the electromotive force E_2 at the temperature T using R , T , F , P_1 , and P_2 .

(4) When P_1 is 100 times higher than P_2 at 300 K, find the electromotive force E_2 of the cell in (3) with two significant digits.

(5) Concentration cells are used as sensors essential for combustion control in automobile engines and oxygen concentration control in molten steel in steelworks and are not generally used for energy storage. Give the reason for this in about 30 words.

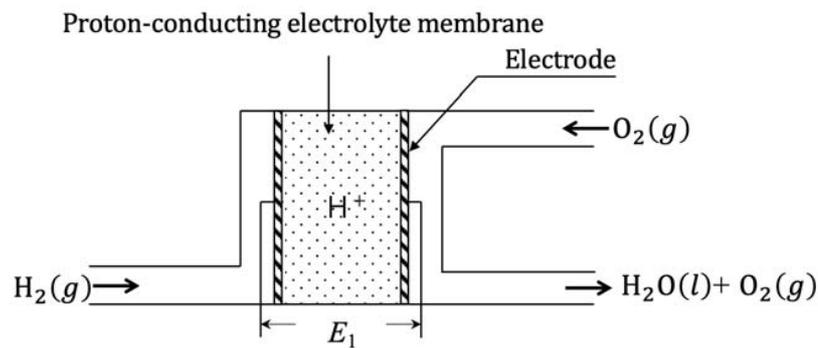


Figure 1

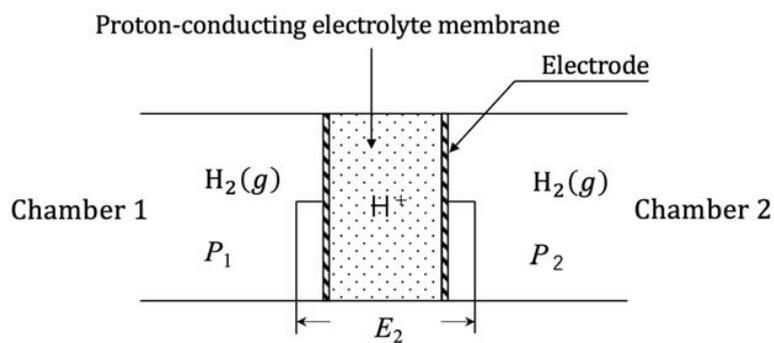


Figure 2

2. Reactants **A** and **B** are homogeneously dissolved in a solvent in a container, a closed system that does not allow the entry or exit of substances. Consider the reaction $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{P}$ that occurs in this solution. The temperature T of the solution during the reaction is constant, and the solution is well stirred so that the solution temperature and solute concentrations are always uniform. Let the concentrations of **A**, **B**, and **P** at time t be $[A]$, $[B]$, and $[P]$, respectively, and let the initial concentrations of **A**, **B**, and **P** at the beginning of the reaction ($t = 0$) be $[A]_0$, $[B]_0$, and 0, respectively. Assuming that the reverse reaction is negligible, answer the following questions. If necessary, use the gas constant $R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\log_e 2 = 0.69$.

- (1) Assuming that this reaction is a thermally activated process and that the rate constant k follows the Arrhenius equation, express k using the frequency factor for molecular collisions A and the activation energy of the reaction E_a .
- (2) When T is increased by 10 K from 300 K, k increases by a factor of 2. Answer the activation energy of this reaction with two significant digits.
- (3) It is known that this reaction is a second-order reaction that is first order in both **A** and **B**. Express $[A]$ and $[B]$ at t using $[A]_0$, $[B]_0$, and $[P]$. In addition, express the generation rate of **P**, $d[P]/dt$, using $[A]_0$, $[B]_0$, $[P]$, and k .

When determining k by experiments using (3), measurements and analyses can be facilitated by setting adequate experimental conditions. For example, when $[A]_0 \neq [B]_0$, the following equation can be obtained.

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \log_e \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = kt \quad \textcircled{2}$$

(4) Under the condition $[A]_0 \ll [B]_0$, $[B]$ hardly changes as the reaction proceeds, so we can assume $[B] = [B]_0$. Then this reaction can be regarded as an approximate first-order reaction for **A**. Let k' be the apparent rate constant of this pseudo-first-order reaction, then $k' = k[B]_0$. As a result of the experiment with $[A]_0 \ll [B]_0$, the half-life of **A** was found to be 6930 s when $[B]_0$ was $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Answer k with two significant digits.

【Problem 2】 Structure of Materials

Consider the three-dimensional regular solution model of an A-B binary substitutional solid solution alloy shown in Figure 1. There are N equivalent atomic sites, and each site is randomly occupied by either an A or B atom. The total number of A and B atoms are N_A and N_B , respectively, and the number of nearest neighbor atoms (coordination number) is equally z at each site. The bond energies of the nearest neighbor A-A, B-B, and A-B pairs are E_{AA} , E_{BB} , and E_{AB} , respectively. Here, the interatomic distances and bond energies are independent of the composition of the alloy. In addition, the model is assumed to be sufficiently large so that surface effects can be neglected. Then, answer the following questions.

- (1) Express the mole fraction of A, x_A , and the mole fraction of B, x_B , using N_A and N_B .
- (2) Express the total number of nearest A-A pairs, P_{AA} , the total number of nearest B-B pairs, P_{BB} , and the total number of nearest A-B pairs, P_{AB} , in the alloy using z , N_A , and N_B .
- (3) By considering only the bond energies between the nearest neighbor atoms, express the total bond energy, H_{AB} , in the alloy using z , N , E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} , and x_B , without using N_A and N_B .

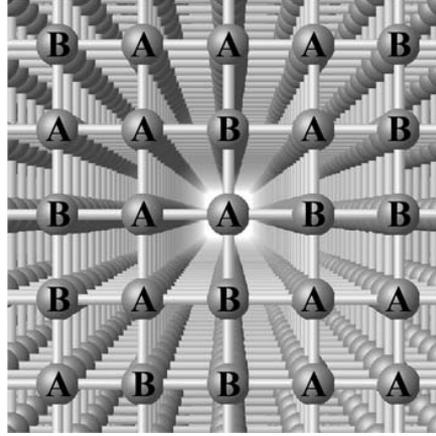


Figure 1

Next, consider an A-B binary substitutional solid solution alloy in which a homogeneous α phase solid solution separates into two phases with different mole fractions. Assuming that this alloy is a regular solution, the molar Gibbs energy of mixing, $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$, is expressed as

$$\Delta_{\text{mix}}G(x_B) = \Omega (1 - x_B)x_B + RT[(1 - x_B) \log_e (1 - x_B) + x_B \log_e x_B], \quad \textcircled{1}$$

where the first term on the right side is the molar enthalpy of mixing, Ω is the interaction parameter, R is the gas constant, and T is the temperature. Figure 2 shows $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ at temperature T_1 and the phase diagram of this alloy. As shown in Figure 2, x_B at the local $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ minima are x_1 and x_5 , x_B at the local $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ maximum is x_3 , and x_B at the inflection points of $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ are x_2 and x_4 . The maximum temperature (critical temperature) at which the phase separation proceeds is T_c . Then, answer the following questions.

- (4) Let us consider the number of atoms of the model shown in Figure 1 be Avogadro number ($N = N_{\text{AV}}$). The first term on the right side of $\textcircled{1}$ is obtained by subtracting the sum of the bond energies in the unmixed A crystal and B crystal $\frac{1}{2}(zN_{\text{A}}E_{\text{AA}} + zN_{\text{B}}E_{\text{BB}})$ from H_{AB} obtained in (3). In this case, express Ω using z , N_{AV} ,

E_{AA} , E_{BB} , and E_{AB} . In addition, when Ω is positive, show the relationship among E_{AA} , E_{BB} , and E_{AB} .

- (5) When a homogeneous α phase solid solution was quenched from temperature T_2 and held at T_1 , a slight compositional fluctuation triggered phase separation with a continuous change in mole fraction. Answer the range of x_B in the solid solution over which this phase separation proceeded. In addition, explain the reason in about 50 words.
- (6) For the solid solution with a certain composition other than (5), phase separation proceeded differently from that in (5). Explain how this phase separation proceeded in contrast to the phase separation behavior in (5) in about 40 words.
- (7) Obtain T_c by considering the second-order partial derivative of ① with respect to x_B .

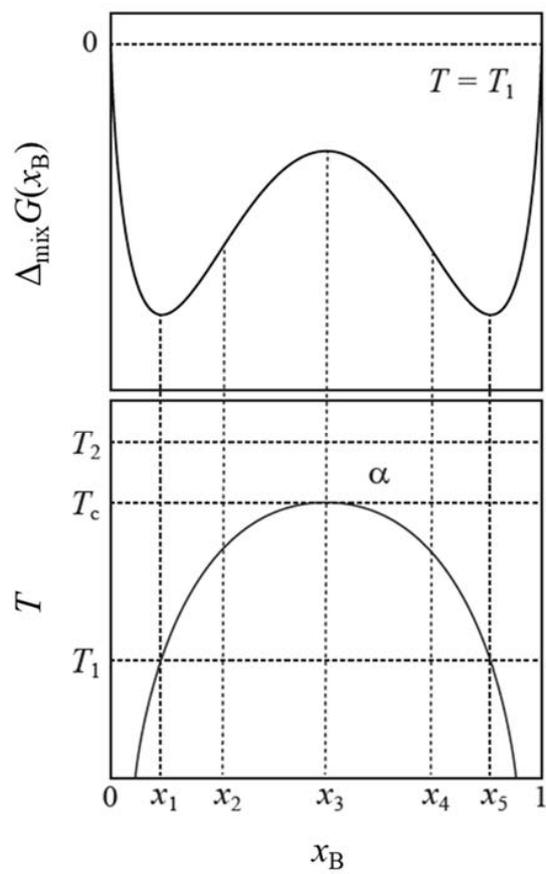


Figure 2

【Problem 3】 Properties of Materials

Na crystal with the body-centered cubic structure is an electrical conductor, and the effective mass of free electrons in Na crystal is almost the same as the electron rest mass in vacuum. Let us consider electrons in Na crystal. The primitive translation vectors of the body-centered cubic lattice of the cubic edge a are given by

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z)\end{aligned}\quad \textcircled{1}$$

where \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , and \mathbf{e}_z are unit vectors in x , y , and z directions in the Cartesian coordinate system (x, y, z) , respectively. Let the coordinate system of the reciprocal space corresponding to the direct space x, y, z be (k_x, k_y, k_z) . Answer the following questions.

1. Calculate the primitive reciprocal lattice vectors \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 and \mathbf{b}_3 corresponding to the primitive translation vectors $\textcircled{1}$. Then, draw the Brillouin zone (the first Brillouin zone) on the k_x - k_y plane in the reciprocal space. Specify the vertex coordinates of the Brillouin zone.
2. Consider N free electrons in a cube of edge length L . When the electron-electron interactions are neglected, the one-electron wave function $\psi(\mathbf{r})$ satisfies the time-independent Schrödinger equation

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \textcircled{2}$$

where \mathbf{r} is the position vector, m_e is the electron rest mass in vacuum, $\hbar = h/2\pi$ (h is Planck constant), and E is an eigen energy.

(1) Show that normalized one-electron wave function

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \textcircled{3}$$

satisfies ②, and that the eigen energy is given by

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k}|^2. \quad \textcircled{4}$$

Here, i is the imaginary unit, and $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ is the wave vector.

(2) By applying the periodic boundary conditions, obtain possible values of the components of \mathbf{k} .

(3) At temperature 0 K, the free electrons fill the quantum states inside a sphere (the Fermi sphere) centered at the origin of the reciprocal space, $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Obtain the radius of the Fermi sphere (magnitude of the Fermi wave vector) k_F .

3. Na crystal has the body-centered cubic structure with a lattice constant $a = 0.42$ nm and its free electron density is $n = 2.7 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. You may assume that the effective mass of the free electrons in Na crystal is the same as the electron rest mass in vacuum $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg. Use the following values if necessary: $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, and $(81\pi^2)^{1/3} = 9.3$.

(1) Calculate the numerical value of k_F , and answer with two significant digits.

(2) Draw the Fermi surface on the k_x - k_y plane. The drawing must include the Brillouin zone for enabling one to compare sizes of the Fermi sphere and the Brillouin zone.

(3) Answer the ratio of the volume of the Fermi sphere to that of the Brillouin zone.

(4) Explain the reason why Na is an electrical conductor and the reason why the effective mass of free electrons in Na crystal is almost the same as the electron rest mass in vacuum, relating to the results obtained above, in about 60 words.

【Problem 4】 Mechanics of Materials

Let us consider the fracture of materials based on the relationship between stress and strain.

First, consider the relationship between stress and strain. Imagine a small cube placed in the Cartesian coordinate system (x_1, x_2, x_3) as shown in Figure 1. The material is an isotropic linear elastic body with Young's modulus E and Poisson's ratio ν .

- (1) The stress component in the x_j -axis direction acting on a plane perpendicular to the x_i axis is denoted by σ_{ij} . Draw a cube in the Cartesian coordinate system, and illustrate the stress components $\sigma_{ij} (i, j=1, 2, 3)$ acting on each face together with arrows.
- (2) $\sigma_{ij} (i=j)$ is the normal stress component. When only σ_{11} acts on the cube, express the normal strain components ε_{11} , ε_{22} , and ε_{33} using E , ν , and σ_{11} .
- (3) When σ_{11} , σ_{22} , and σ_{33} act on the cube simultaneously, the normal strain component ε_{11} in the x_1 axis is given by the sum of the contributions of the normal stress components. Express ε_{11} using E , ν , σ_{11} , σ_{22} , and σ_{33} .
- (4) $\sigma_{ij} (i \neq j)$ is the shear stress component. Show that $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ holds based on the balance of moments.
- (5) When only σ_{12} and σ_{21} act on the cube, the components of the stress tensor $\boldsymbol{\sigma}$ and the strain tensor $\boldsymbol{\varepsilon}$ are represented by

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ and } \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\tau}{2G} & 0 \\ \frac{\tau}{2G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad \textcircled{1}$$

Here, τ is the magnitude of shear stress and G is the shear modulus. In this case, express the stress tensor $\boldsymbol{\sigma}'$ and the strain tensor $\boldsymbol{\varepsilon}'$ in a Cartesian coordinate system (x'_1, x'_2, x'_3) which is rotated by 45° around the x_3 axis from the original coordinate system. The second-order tensor \mathbf{T} in the original coordinate system can be transformed into the tensor \mathbf{T}' in the coordinate system rotated by θ around the x_3 axis, which is expressed by the following equation:

$$\mathbf{T}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T} \cdot {}^t\mathbf{Q}, \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad \textcircled{2}$$

Here, ${}^t\mathbf{Q}$ is the transposed matrix of \mathbf{Q} .

- (6) By referring the results of (5), express the relationship between ε_{12} and σ_{12} using E and ν .

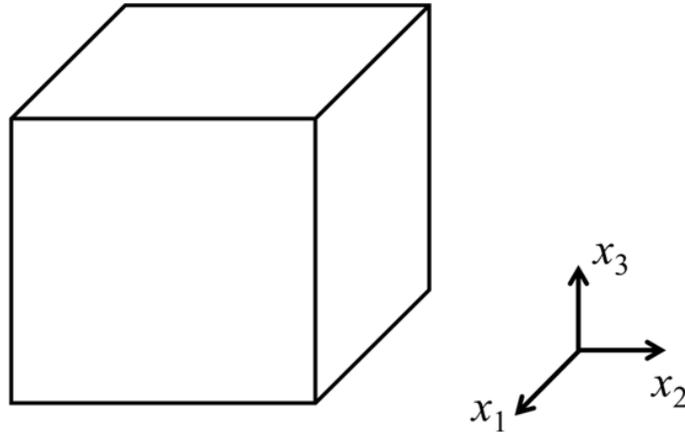


Figure 1

Next, let us consider the fracture of materials. As shown in Figure 2, two plates were welded. The welded plate is thin enough and can be considered to be in a plane stress state. The direction perpendicular to the weld line direction is defined as y_1 , and the weld line direction is defined as y_2 . The following stress components were measured at position P near the weld line:

$$\sigma_P = \begin{pmatrix} 40 & 10\sqrt{3} \\ 10\sqrt{3} & 20 \end{pmatrix} \text{ MPa.} \quad (3)$$

Eigenvalues of stress tensor are called principal stresses. The maximum principal stress theory states that a crack occurs when the maximum of the principal stresses reaches the critical value of the material. In this theory, the normal direction of the crack surface is considered to coincide with the direction of the principal stress.

- (7) Derive the principal stresses of σ_P , σ_1 and σ_2 ($\sigma_1 > \sigma_2$).
- (8) When a crack occurs at position P following the maximum principal stress theory, derive the unit normal vector of the crack surface.

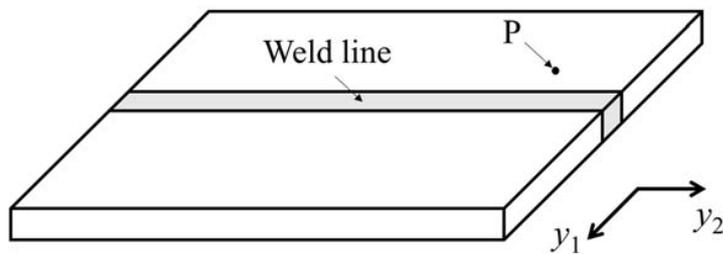


Figure 2

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

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

Entrance Examination for YR 2023

Fundamentals of Materials

10:00 ~ 12:00

Wednesday, August 31, 2022

Examinee No.					

- Attentions -

- 1) The examination duration is 120 minutes.
- 2) Fill in your examinee number and name in the spaces provided on the answer sheets.
- 3) Select two problems out of four problems. If you answer more than two problems, all your answers will become invalid.
- 4) You must use only one answer sheet for each problem, and circle the problem number selected. You may use the back side of the answer sheet, if necessary.
- 5) Answer in English or Japanese.
- 6) Fill in your examinee number in the spaces provided on this booklet.
- 7) This booklet must NOT be taken out after the exam.