

2025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

2024年8月28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)

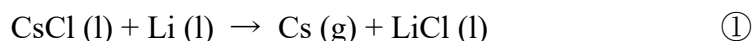
(計算用紙)

(計算用紙)

【第 1 問】 熱力学・速度論

1. 圧力 1 atm における, リチウム(Li), ナトリウム(Na), カリウム(K), ルビジウム(Rb), セシウム(Cs), カルシウム(Ca), バリウム(Ba), ストロンチウム(Sr)の塩化物生成反応の標準 Gibbs エネルギー変化の温度依存性を示す図1をもとに, 以下の問いに答えよ。 p_{Cl_2} は塩素分圧 (atm) を示す。必要であれば, 気体定数 $R=8.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を用いよ。

- (1) 圧力 1 atm, 温度 800 K において, K の塩化物 (KCl) を還元して金属 K を生成するのに利用できる還元剤は平衡論的にはいずれの金属元素か, Li, Na, Rb, Cs, Ca, Ba, Srの中から選び全て答えよ。
- (2) 圧力 1 atm, 温度 1000 K において, 以下の反応式①で示される反応の標準 Gibbs エネルギー変化は正である。式①のカッコ内の l, g は, それぞれ, 純粋液体, 気体を示す。しかし, 減圧下では, 金属 Li を還元剤として利用して Cs の塩化物 (CsCl) から金属 Cs を効率的に製造可能である。その理由を 50字程度で説明せよ。



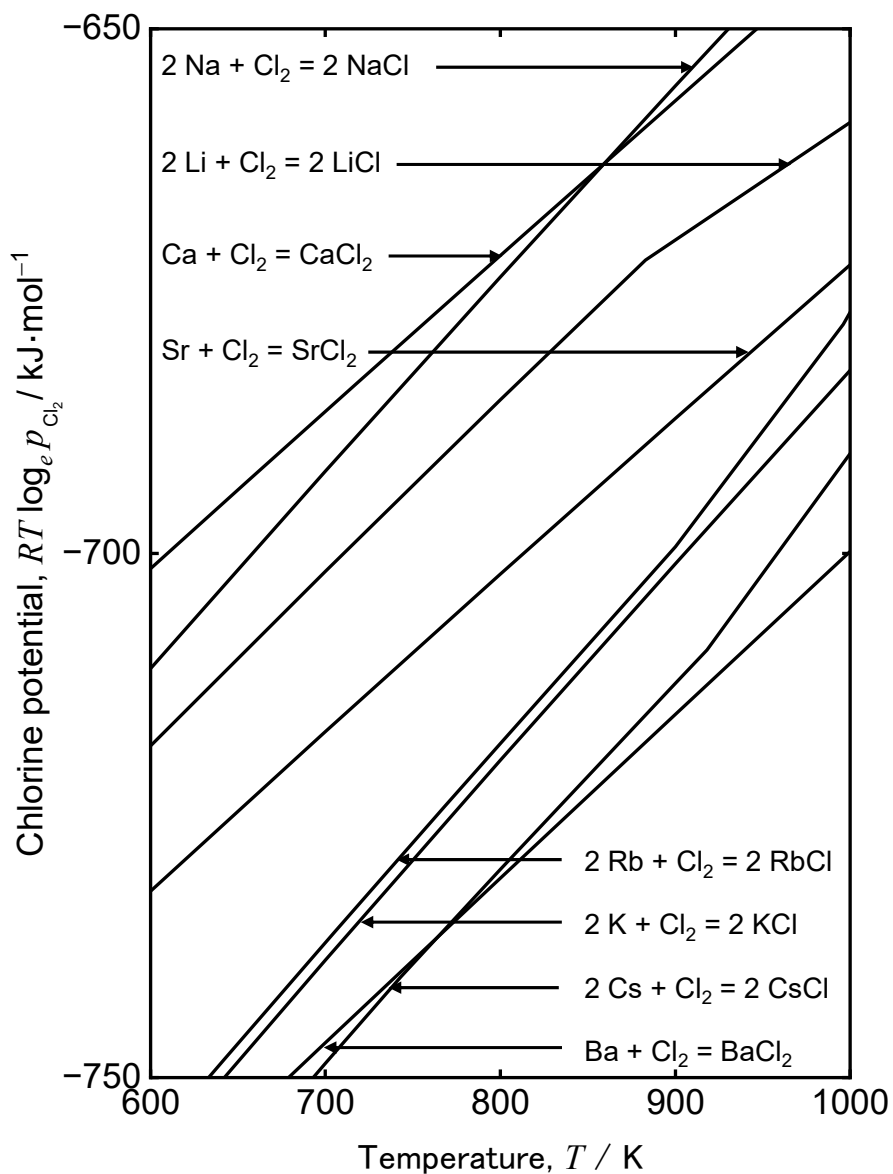


図 1

2. 高温における金属 M, M の酸化物 (MO), M の塩化物 (MCl₂), 金属 R, R の酸化物 (RO), R の塩化物 (RCl₂) との反応について考察する。圧力および反応温度はそれぞれ 1 atm, 1300 K で一定とする。図 2 は M-O-Cl 系と R-O-Cl 系の 1300 K でのポテンシャル図を重ね合わせた図である。図 2 の縦軸と横軸はそれぞれ $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ と $\log_{10} p_{\text{Cl}_2}$ (ここでは p_{O_2} は酸素分圧 (atm), p_{Cl_2}

は塩素分圧 (atm)) である。必要であれば、気体定数 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, および以下の 1300 K における反応の標準 Gibbs エネルギー変化の値を用いよ。



ここで、上式のカッコ内の s, l, g, および 1 mass% in M は標準状態を表し、それぞれ、純粋固体、純粋液体、気体 (1 atm), および金属 M 中の酸素濃度が 1 mass% であることを示す。また、 $\underline{\text{O}}$ は金属 M に溶解している酸素であることを示す。なお、計算する際に、 $\log_e y = 2.3 \log_{10} y$ の関係を用いてもよい。有効数字 2 桁で答えよ。

- (1) 図 2 中の点[a]の仮想的な $\text{R/RCl}_2/\text{RO}$ 平衡における $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ と $\log_{10} p_{\text{Cl}_2}$ の値を計算せよ。
- (2) 図 2 中の線[b]の傾きを計算せよ。
- (3) 酸素を含む金属 M と金属 R および RO を接触させたときの、金属 M 中の酸素濃度 (mass%) の値を計算せよ。ただし、Henry 則の成り立つ濃度領域とし、酸素の活量係数 $f_{\text{O}} = 1$ とする。また、金属 M と接触後に金属 R および RO は残存する。
- (4) 図 2 を解答用紙に描き写し、金属 M から RCl_2 を用いて MCl_2 を生成するための $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ の条件を図示せよ。また、50字程度でその条件を説明せよ。

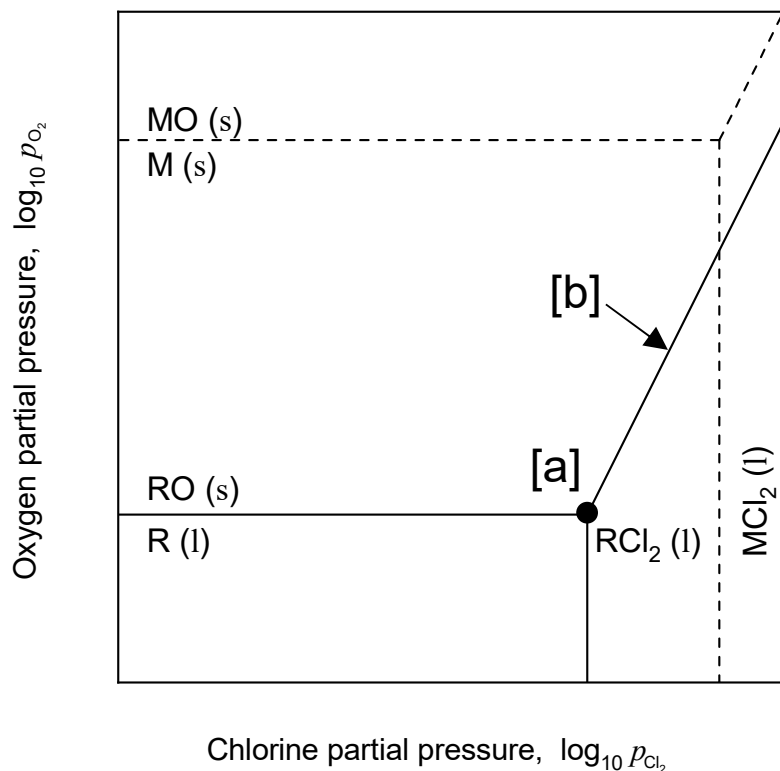


図 2

3. 図 3 に示すように、深さが無限 (∞) の容器の中にある液体 **B** に、気体 **A** が接触している。**A** の **B** 中の鉛直下向きへの移動を考える。**B** 液面からの距離を z とする。**A** は **B** に溶解した後、**B** の中を拡散しながら、次式⑦の不可逆反応で消失する。生成した **AB** の濃度は極めて小さいものとする。



A に比較して **B** が多量に存在することから、⑦の反応は擬 1 次反応であり、この反応の反応速度 $R_A(z)$ は、**A** のモル濃度 $c_A(z)$ と反応速度定数 k_1 を用いて次式⑧で与えられる。

$$R_A(z) = -k_1 c_A(z) \quad (8)$$

z における **A** の流束を $N_A(z)$ とする。**A** は **B** 液面では飽和しており, **B** に対する **A** の飽和溶解濃度を c_0 とする。**B** 中の **A** の拡散係数 D_{AB} は一定とする。温度は全体にわたり均一であり, 対流および溶解熱は無視できるものとする。全系は定常状態に達している。以下の問いに答えよ。

- (1) $N_A(z)$ を D_{AB} , $c_A(z)$, z を用いて表せ。
- (2) $c_A(z)$ を D_{AB} , c_0 , k_1 , z を用いて表せ。
- (3) **A** の **B** 液面での単位面積当たりの吸収速度 $N_A(0)$ を D_{AB} , c_0 , k_1 を用いて表せ。

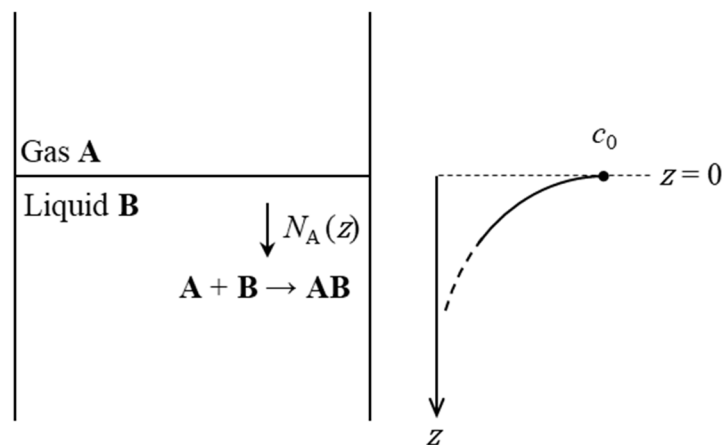


図 3

(計算用紙)

【第2問】組織学

図1は仮想的な元素Aと元素Bの二元系状態図である。L相は液相， α 相， β 相はそれぞれ，体心立方格子構造（格子定数 $a = 0.281 \text{ nm}$ ），面心立方格子構造（格子定数 $a = 0.359 \text{ nm}$ ）を有する固相である。また， γ 相は面心立方格子構造が規則化した図2に示すL1₀型規則構造を有し，その格子定数は β 相と同一であるとする。

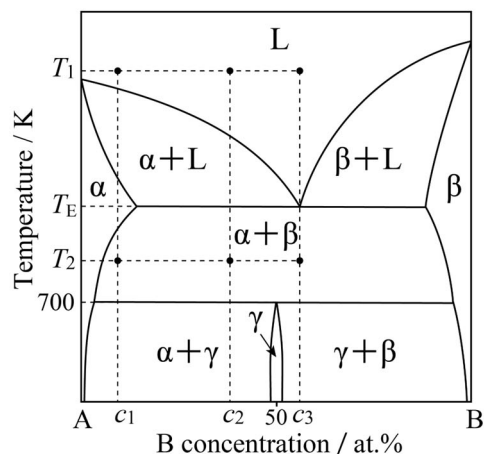


図 1

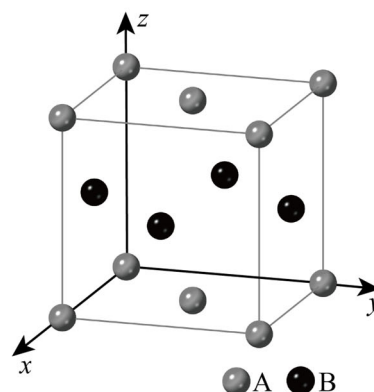


図 2

1. 各組成 c_1, c_2, c_3 の試料を，温度 T_1 で保持した後，ゆっくりと冷却し平衡凝固させた。それぞれの試料について，温度 T_2 での典型的な組織の模式図としてもっとも適切なものを図3から選べ。また，組織の形成過程をそれぞれ 30 字程度で説明せよ。

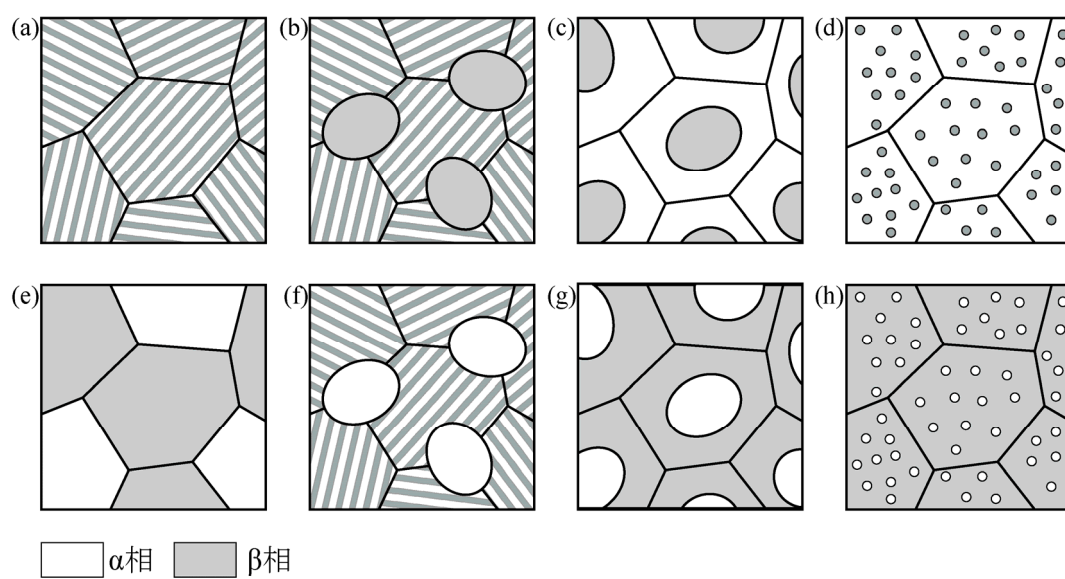


图 3

2. 指数 $h k l$ の逆格子点に対応する結晶構造因子 F は以下の式で与えられる。

$$F = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{①}$$

ここで f_j は j 番目の原子の原子散乱因子、 n は単位胞内の原子数、 x_j, y_j, z_j は j 番目の原子の原子座標、 i は虚数単位を表す。また、原子A、原子Bの原子散乱因子はそれぞれ f_A, f_B とする。

(1) 以下の(a), (b), (c)3つの相の結晶構造因子を f_A と f_B を用いて表せ。また、結晶構造因子の取りうる値をすべて書き出し、それぞれに対応する h, k, l の条件を答えよ。ただし、 γ 相の単位胞と座標は図2に示すように定義し、各原子サイトはそれぞれ原子Aまたは原子Bに占有率1で占有されていると考えてよい。

(a) A単体の α 相

(b) B単体の β 相

(c) 化学量論組成の γ 相

(2) 図4に示す配置で波長0.154 nmのX線を用いて γ 相の粉末試料のX線回折測定を行った。 $2\theta = 55^\circ$ よりも低角側に観測されるすべてのBragg反射の 2θ の値を有効数字3桁で求めよ。

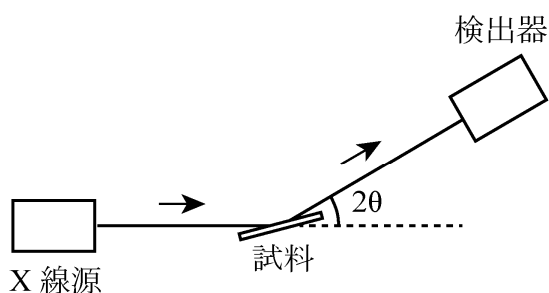


図 4

3. 液相から γ 相を得るためには $10^{-12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の極めて遅い速度で冷却する必要がある, 連続冷却により γ 相を人為的に合成することは困難である。一方, 組成 $c_B=50 \text{ at.}\%$ の溶融金属を室温まで急冷し金属ガラスを得た後, 670 K で100時間程度熱処理することで γ 相を得る方法が考案された。以下の問いに答えよ。

- (1) 図5に一般的な溶融金属のTime-Temperature-Transformation図を示す。過冷却液体の結晶化にかかる時間が融点 (T_m) 近くの高温域とガラス転移点 (T_g) 近くの低温域で長時間となっている。2つの温度域において長い時間が必要となる理由をそれぞれ50字程度で述べよ。

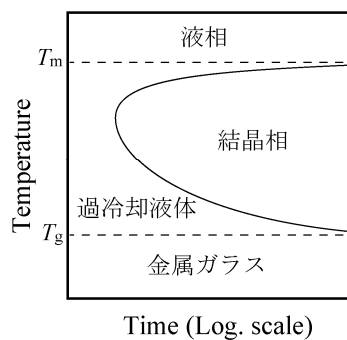


図 5

- (2) 図4の配置で波長 0.154 nm のX線を用いて粉末試料のX線回折測定を行った。さまざまな条件でA-B二元系合金試料を作製したところ, 図6に示す粉末X線回折パターンを得た。この中から, 以下の2つの条件で合成した試料の粉末X線回折パターンとして適当なものを選び。ただし, 格子定数は α 相と β 相の組成に依存しないとする。

- (i) $c_B=50 \text{ at.}\%$ の溶融金属を $10^{-1} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で室温まで連続冷却した試料
(ii) $c_B=50 \text{ at.}\%$ の溶融金属を室温まで急冷した後, 670 K で100時間熱処理した試料

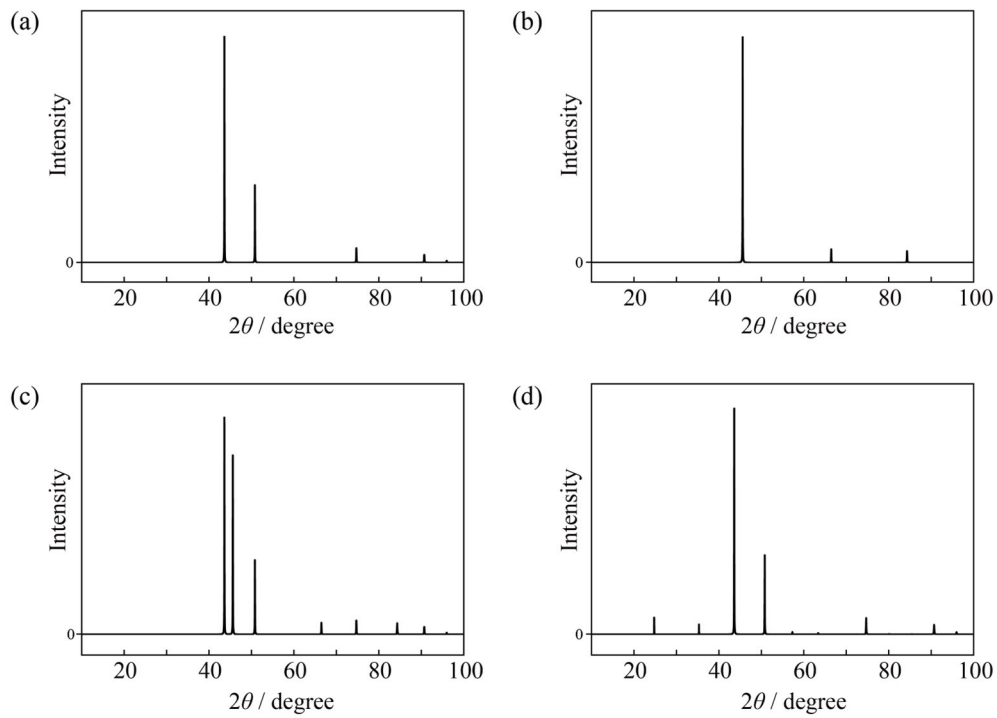


図 6

- (3) 連続冷却で γ 相を得るために極めて長い時間がかかるのに対し，準安定相である金属ガラスを熱処理することで γ 相が短時間で得られる理由を，原子拡散と熱力学的駆動力の観点で2つのプロセスを比較しながら200字程度で議論せよ。

(計算用紙)

【第3問】材料物性学

時間 t に依存する一電子波動関数を $\Psi(\mathbf{r}, t)$ とおく。 \mathbf{r} は位置ベクトルである。一般に $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は式①を満たす。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{①}$$

ここで、 i は虚数単位、 $\hbar = h/2\pi$ (h : Planck定数)、 \hat{H} は系のハミルトニアンである。電子が定常状態にある場合、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad \text{②}$$

と書ける。ここで、 E と $\phi(\mathbf{r})$ は、式③を満たす電子の固有エネルギーと固有波動関数である。

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad \text{③}$$

(1) 式①、②から、式③を導け。

続いて、 N 個の同種原子からなる系の電子状態を考察する。この系の電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ が、各原子の原子軌道関数の線形結合として、式④で表せるものとする。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N C_i(t) \chi_i(\mathbf{r}) \quad \text{④}$$

ここで、 $C_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, N$)は複素数の係数であり、 $\chi_i(\mathbf{r})$ は i 番目の原子の原子軌道関数である。 $\chi_i(\mathbf{r})$ ($i = 1, 2, \dots, N$)は、規格化されており、重なり積分は無視できるものとする。すなわち、

$$\int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, N) \quad \text{⑤}$$

ここで、上付き「*」は複素共役を示す。 $N \times N$ のハミルトニアン行列 $\mathbf{H}^{(N)}$ の要素 $H_{ij}^{(N)}$ を式⑥で定義する。

$$H_{ij}^{(N)} \equiv \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

電子の固有波動関数を

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

とする。 c_i ($i = 1, 2, \dots, N$)は複素数の係数である。

(2) c_i ($i = 1, 2, \dots, N$)と $\phi(\mathbf{r})$ の固有エネルギー E が式⑧を満たすことを示せ。

$$\sum_{j=1}^N H_{ij}^{(N)} c_j = E c_i \quad (8)$$

(3) $N = 2$ の系, すなわち同種 2 原子からなる分子の電子状態を考察する(図1)。

$H_{ij}^{(2)}$ を

$$H_{ij}^{(2)} = \begin{cases} \varepsilon & (i = j) \\ -A & (i \neq j) \end{cases} \quad (9)$$

とする。ここで、 ε は原子軌道にある電子のエネルギーであり、 $A > 0$ とする。

(a) すべての固有エネルギー、および対応する規格化固有波動関数を求めよ。

(b) $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \chi_1(\mathbf{r})$ とする。 $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ を問(3)(a)で求めた規格化固有波動関数の線形結合で表し、各固有波動関数が式②に従って時間発展することを用いて、任意の時刻 t ($t > 0$)に電子を状態 $\chi_2(\mathbf{r})$ に見出す確率 $P(t)$ を求めよ。

(4) 同種原子が間隔 a で配列した 1 次元結晶の電子状態を考察する(図 2)。原子の総数を N とし、各原子に番号 $1, 2, \dots, N$ をふる。 $N \gg 1$ とする。系に周期的境界条件を課す。すなわち、図 2 のように原子 N と原子 1 が連結する。 $H_{ij}^{(N)}$ を

$$H_{ij}^{(N)} = \begin{cases} \varepsilon & (i = j \text{ の場合}) \\ -A & (i, j \text{ の原子が隣り合う場合}) \\ 0 & (\text{その他の場合}) \end{cases} \quad (10)$$

とする。ここで、 ε は原子軌道にある電子のエネルギーであり、 $A > 0$ とする。

(a) 式⑩の $\phi_n(\mathbf{r})$ ($n = 1, 2, \dots, N$)は、規格化固有波動関数である。

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(ik_n \cdot (ja)) \chi_j(\mathbf{r}) \quad \left(k_n = \frac{n}{N} \cdot \frac{2\pi}{a} \right) \quad (11)$$

対応する固有エネルギー E_n ($n = 1, 2, \dots, N$)を求めよ。 $N \gg 1$ より、 k_n ($n = 1, 2, \dots, N$)は、区間 $(0, 2\pi/a]$ を密に均一に埋める。固有エネルギー E を区間 $(0, 2\pi/a]$ の連続変数 k の関数とみなし、関数 $E(k)$ ($0 < k \leq 2\pi/a$)の概形を図示せよ。

(b) スピン自由度を考慮して、単位長さ当たりの状態密度 $g(E)$ を求め、その概形を図示せよ。ここで、 $g(E)$ は、 M を固有エネルギーが $(E, E+dE)$ の範囲に入る電子状態の数として、 $g(E)dE = M/(aN)$ で定義する。

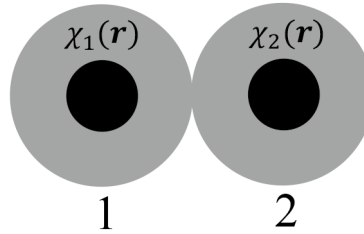


図 1

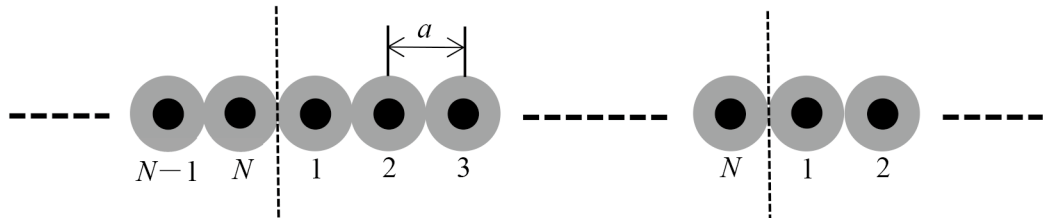


図 2

(計算用紙)

【第 4 問】 材料力学

図 1 のような直交座標系において, いずれも等方弾塑性体である A 相 (Young 率 70.0 GPa) および B 相 (Young 率 200 GPa) が, それぞれ体積分率 $f_A = 0.700$ および $f_B = 0.300$ で x 方向へと周期的に積層した材料を考える。この積層材料に単軸引張を与えたときの変形挙動について, 以下の問いに答えよ。なお, 異相界面での剥離やすべりは発生しないものとする。

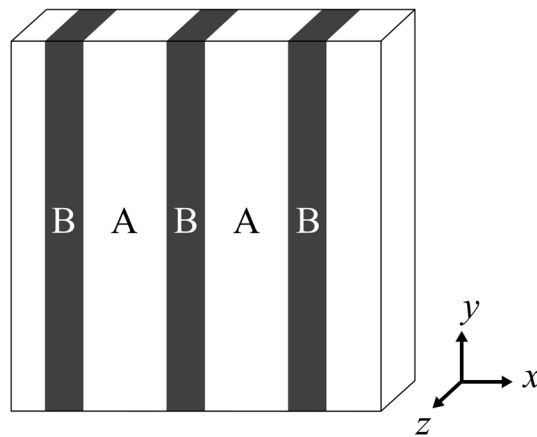


図 1

- (1) 引張軸を x 方向にとった場合の見かけの Young 率を有効数字 3 桁で求めよ。
- (2) 引張軸を y 方向にとった場合の見かけの Young 率を有効数字 3 桁で求めよ。

次に、この積層材料の降伏挙動を考える。A 相および B 相の降伏応力はそれぞれ 10 MPa および 50 MPa である。積層周期の影響および加工硬化は無視せよ。

- (3) 引張軸を x 方向にとった場合、積層材料が降伏するときの引張応力と引張ひずみを有効数字 2 桁で求めよ。
- (4) 引張軸を y 方向にとった場合、この積層材料は二段階の降伏を示す。一段階目の降伏が生じる引張応力と引張ひずみを有効数字 2 桁で求めよ。
- (5) 問(4)のとき、二段階目の降伏が生じる引張応力と引張ひずみを有効数字 2 桁で求めよ。
- (6) 引張軸を x 方向にとった場合と y 方向にとった場合の 2 種類の応力-ひずみ (σ - ϵ) 線図を、図 2 を解答用紙に描き写したうえで描画せよ。

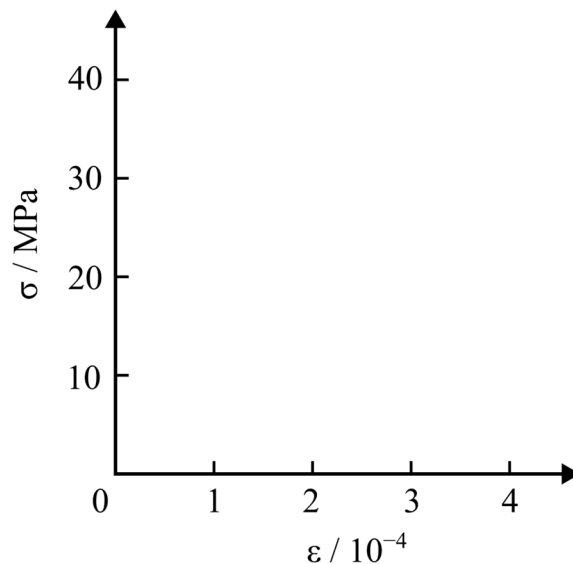


図 2

最後に，A 相および B 相を結晶性の金属であるとし，積層周期が降伏強度に与える影響について考える。積層周期を減少させたとき，巨視的な降伏応力 σ_y と積層周期 t との間には以下の関係が確認された。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{t}} \quad \text{①}$$

ここで， σ_0 および k は定数である。

- (7) 式①のように， t の減少とともに σ_y は増加する。この理由を転位運動の観点から 50 字程度で定性的に記述せよ。

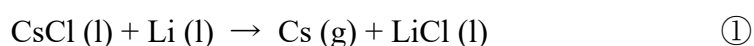
(計算用紙)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

【Problem 1】 Thermodynamics and Kinetics of Materials

1. Answer the following questions based on Figure 1 showing the temperature dependences of the standard Gibbs energy changes for the formation reactions of chlorides of lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), cesium (Cs), calcium (Ca), barium (Ba), and strontium (Sr) at 1 atm of pressure. p_{Cl_2} is chlorine partial pressure (atm). Use the gas constant $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ if necessary.
- (1) From Li, Na, Rb, Cs, Ca, Ba, and Sr, answer the all metal elements that can thermodynamically reduce the chloride of K (KCl) at a pressure of 1 atm and a temperature of 800 K.
- (2) The standard Gibbs energy change of reaction ① at a pressure of 1 atm and a temperature of 1000 K is positive. In reaction ①, l and g in the parentheses represent pure liquid and gas, respectively. However, the metal Cs is effectively produced from its chloride (CsCl) by using metal Li as a reducing agent under reduced pressure. Explain its reason in approximately 30 words.



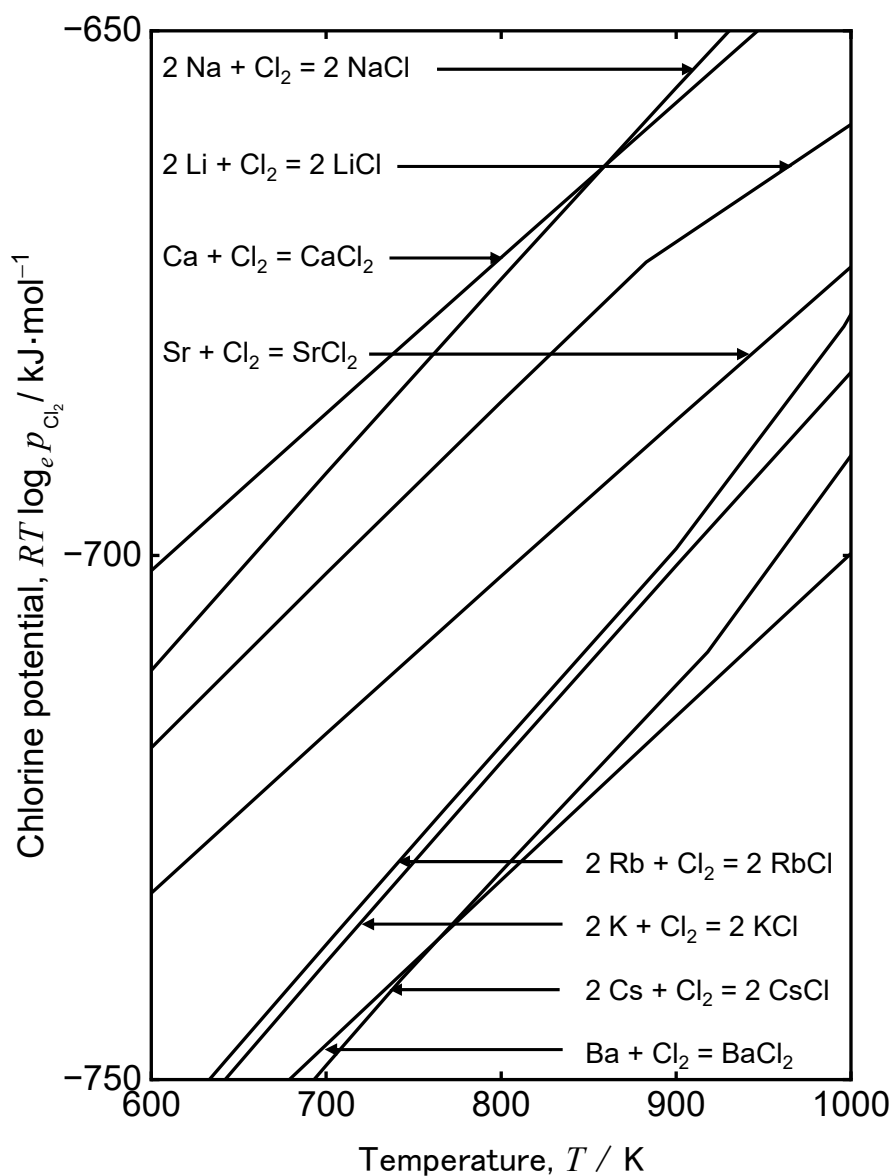


Figure 1

- Reactions of metal M, oxide of M (MO), chloride of M (MCl_2), metal R, oxide of R (RO), and chloride of R (RCl_2) at a high temperature are considered. The pressure and reaction temperature are constant at 1 atm and 1300 K, respectively. Figure 2 shows the superimposed potential diagrams of M-O-Cl and R-O-Cl systems at 1300 K. The vertical and horizontal axes of Figure 2 are $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ and $\log_{10} p_{\text{Cl}_2}$, respectively, where p_{O_2} and p_{Cl_2} are oxygen partial pressure (atm) and chlorine

partial pressure (atm), respectively. Use the gas constant $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and the following values of standard Gibbs energy changes of reactions at 1300 K if necessary.



Here, s, l, g and 1 mass% in M in the parentheses represent standard states of the substances indicating pure solid, pure liquid, gas at 1 atm, and oxygen in metal M with 1 mass% of concentration, respectively. $\underline{\text{O}}$ denotes the dissolved oxygen in metal M. Use $\log_e y = 2.3 \log_{10} y$ if necessary. Answer the values with two significant digits.

- (1) Obtain the values of $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ and $\log_{10} p_{\text{Cl}_2}$ at the hypothetical R/RCl₂/RO equilibrium shown as the dot [a] in Figure 2.
- (2) Obtain the slope of the line [b] in Figure 2.
- (3) Obtain the oxygen concentration (mass%) in metal M when metal R and RO are in contact with metal M containing oxygen. The concentration is in the range where Henry's law is applicable. Let activity coefficient of oxygen $f_{\text{O}} = 1$. Metal R and RO remain after contact with metal M.
- (4) Copy Figure 2 in your answer sheet and depict the condition of $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ to produce MCl₂ from metal M and RCl₂. Explain the condition in approximately 30 words.

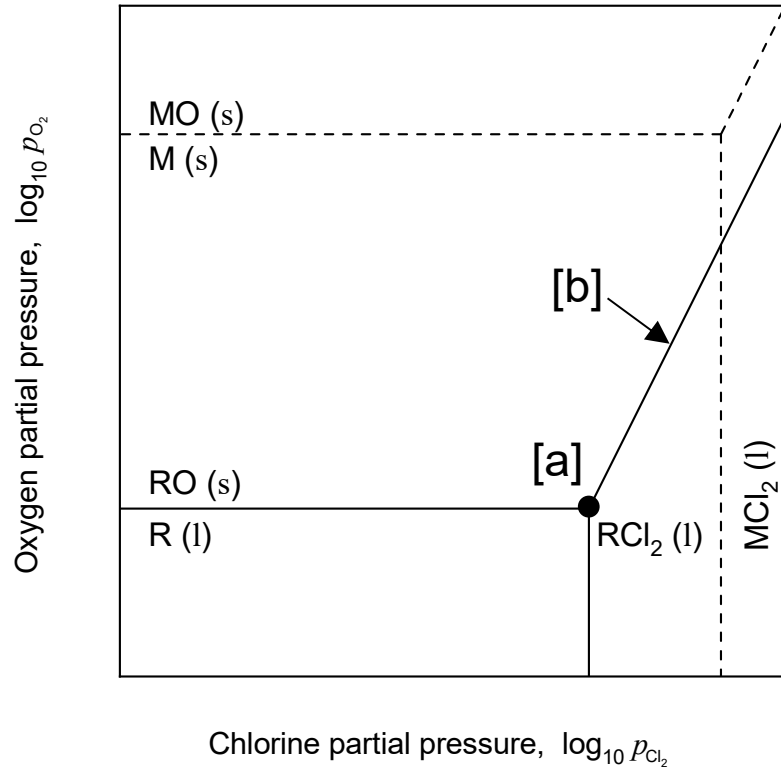
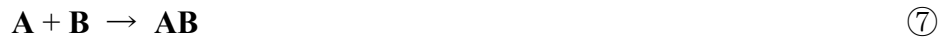


Figure 2

3. Gas **A** is in contact with liquid **B** in a container with an infinite depth (∞) shown in Figure 3. Consider the downward vertical movement of **A** in **B**. z is the distance from the surface of **B**. **A** dissolves in **B**, diffuses in **B**, and then disappears with the irreversible reaction ⑦. The concentration of produced **AB** is extremely low.



Considering that **B** is present in large excess compared to **A**, reaction ⑦ can be treated as pseudo-first-order reaction. The reaction rate, $R_A(z)$, is expressed in equation ⑧ using the molar concentration of **A**, $c_A(z)$, and the reaction rate constant, k_1 .

$$R_A(z) = -k_1 c_A(z) \quad (8)$$

$N_A(z)$ is the flux of **A** at z . **A** is saturated at the surface of **B** and the saturated concentration of **A** in **B** is c_0 . Diffusion coefficient of **A** in **B**, D_{AB} , is constant. The temperature is uniform throughout the container. Convection and the heat of dissolution are negligible. The whole system reaches steady state. Answer the following questions.

- (1) Express $N_A(z)$ using D_{AB} , $c_A(z)$, and z .
- (2) Express $c_A(z)$ using D_{AB} , c_0 , k_1 , and z .
- (3) Express the absorption rate per unit area of **A** at the surface of **B**, $N_A(0)$, using D_{AB} , c_0 , and k_1 .

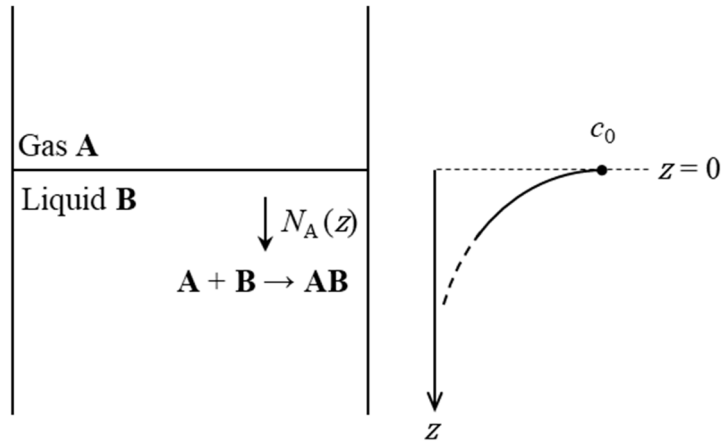


Figure 3

(Calculation Sheet)

【Problem 2】 Structure of Materials

Figure 1 shows a hypothetical binary phase diagram of element A and element B. The L phase is the liquid phase, and the α and β phases are solid phases with body-centered cubic lattice structure (lattice constant $a = 0.281$ nm) and face-centered cubic lattice structure (lattice constant $a = 0.359$ nm), respectively. The γ phase has the $L1_0$ -type ordered structure shown in Figure 2, which is an ordered face-centered cubic structure with the same lattice constant as the β phase.

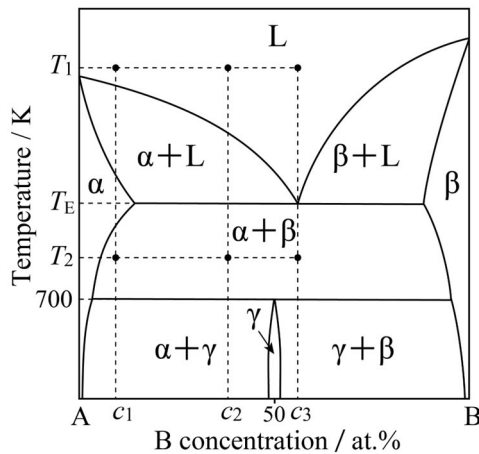


Figure 1

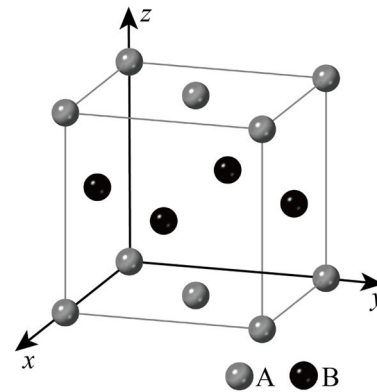


Figure 2

1. Samples of each composition c_1 , c_2 , and c_3 were held at temperature T_1 , then slowly cooled and solidified under equilibrium condition. For each sample, select the most appropriate schematic diagram of the typical microstructure at temperature T_2 from Figure 3. Also, describe the formation process of each microstructure in approximately 20 words for each.

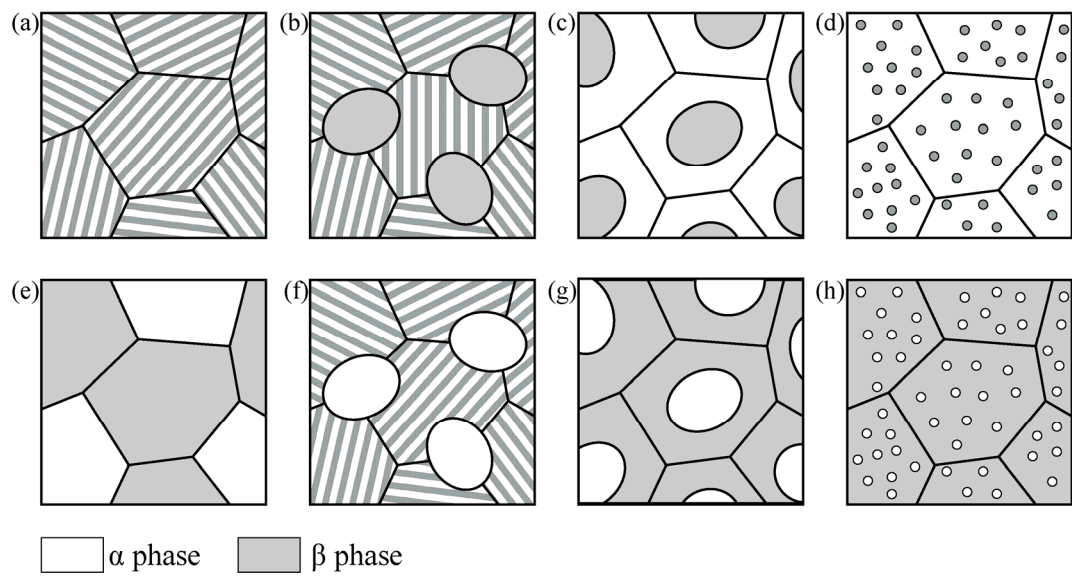


Figure 3

2. The crystal structure factor F corresponding to the reciprocal lattice point of indices $h\ k\ l$ is given by the following equation.

$$F = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1)$$

where f_j is the atomic scattering factor of the j -th atom, n is the number of atoms in the unit cell, x_j , y_j , z_j are the atomic coordinates of the j -th atom, and i represents the imaginary unit. The atomic scattering factors of atom A and atom B are denoted as f_A and f_B , respectively.

- (1) Express the crystal structure factor using f_A and f_B of the following phases:

(a), (b), and (c). Also, list all possible values of the crystal structure factors and the corresponding conditions for h , k , and l . The unit cell and coordinates of the γ phase are defined as shown in Figure 2, and each atomic site is occupied by either atom A or atom B with an occupancy of 1.

(a) α phase with pure A

(b) β phase with pure B

(c) γ phase with the stoichiometric composition

- (2) Using the geometry shown in Figure 4, X-ray diffraction measurement on a powder sample of the γ phase was performed using X-rays with a wavelength of 0.154 nm. Calculate the values of 2θ for all Bragg reflections observed at angles lower than $2\theta = 55^\circ$ with three significant digits.

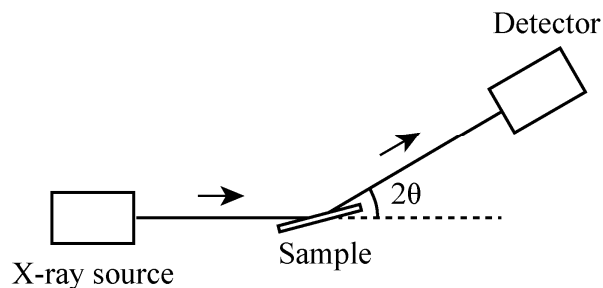


Figure 4

3. To obtain the γ phase from the liquid phase, it is necessary to cool at an extremely slow rate of approximately $10^{-12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, making it difficult to synthesize the γ phase through continuous cooling. On the other hand, a method has been invented to obtain the γ phase by rapidly quenching a molten metal with a composition of $c_B = 50 \text{ at.}\%$ to form a metallic glass, and then heat-treating it at 670 K for approximately 100 hours. Answer the following questions.

- (1) Figure 5 shows a typical Time-Temperature-Transformation diagram for molten metals. The time required for the crystallization of the supercooled liquid is long at the high temperature range near the melting point (T_m) and at the low temperature range near the glass transition temperature (T_g). Explain the reasons why the long time is required in these two temperature ranges in approximately 30 words each.

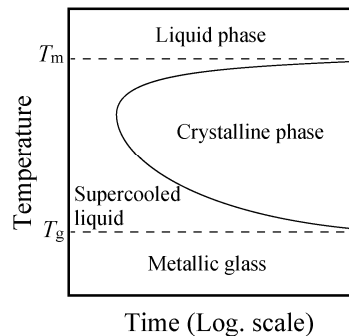


Figure 5

- (2) Using the geometry shown in Figure 4, X-ray diffraction measurements were performed on powder samples using X-rays with a wavelength of 0.154 nm. A-B binary alloy samples were prepared under various conditions, resulting in the powder X-ray diffraction patterns shown in Figure 6. Select the appropriate powder X-ray diffraction patterns for samples synthesized under the following two conditions. The lattice constant is independent of the composition of the α phase and β phase.

- (i) A sample of molten metal with $c_B = 50$ at.% continuously cooled to room temperature at a rate of $10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.
- (ii) A sample of molten metal with $c_B = 50$ at.% rapidly quenched to room temperature, then heat-treated at 670 K for 100 hours.

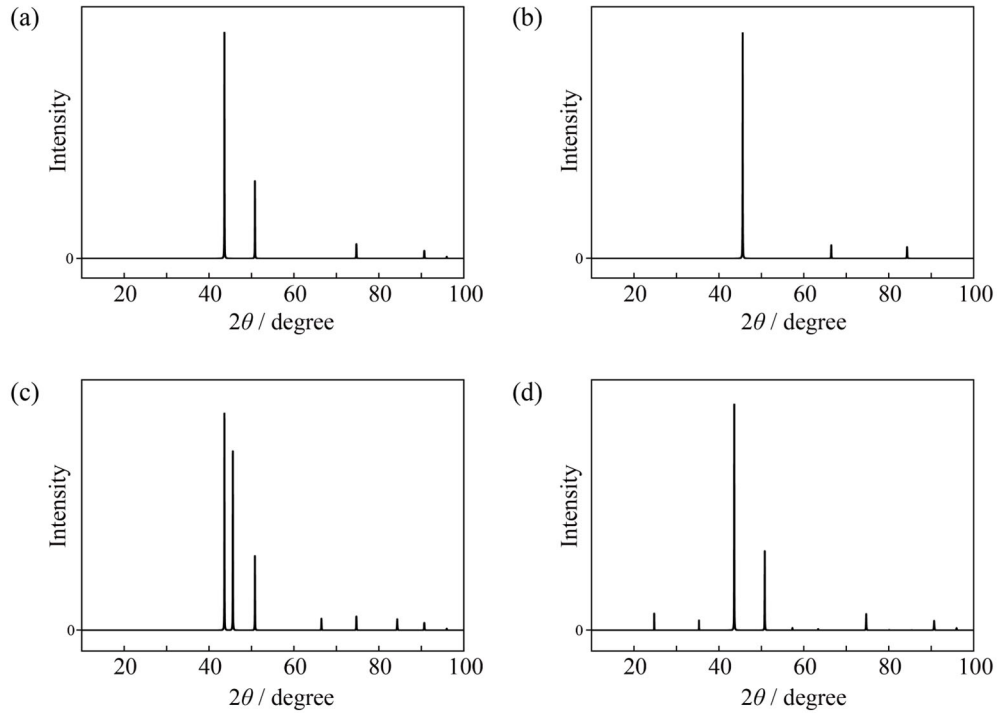


Figure 6

- (3) The γ phase can be obtained in a short time by heat-treating the metastable metallic glass while the extremely long time is required to obtain the γ phase through continuous cooling. Discuss its reason in approximately 120 words, by comparing the two processes from the perspectives of atomic diffusion and thermodynamic driving force.

(Calculation Sheet)

【Problem 3】 Properties of Materials

Let $\Psi(\mathbf{r}, t)$ be a one-electron wave function that depends on time t . Here, \mathbf{r} is a position vector. In general, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ satisfies Equation ①:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad \text{①}$$

where i is the imaginary unit, $\hbar = h/2\pi$ (h : Planck constant), and \hat{H} is the Hamiltonian of the system. When the electron is in a steady state, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ can be written as

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \quad \text{②}$$

Here, E and $\phi(\mathbf{r})$ are the eigenenergy and eigenwave function of the electron satisfying Equation ③:

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad \text{③}$$

(1) Derive Equation ③ from Equations ① and ②.

Next, let us consider the electronic states in a system consisting of N atoms of the same kind. Assume that the wave function $\Psi(\mathbf{r}, t)$ of an electron in this system can be expressed as a linear combination of the atomic orbital functions of each atom, as in Equation ④:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N C_i(t) \chi_i(\mathbf{r}), \quad \text{④}$$

where $C_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) are complex coefficients, and $\chi_i(\mathbf{r})$ is the atomic orbital function of the i -th atom. Assume that $\chi_i(\mathbf{r})$ ($i = 1, 2, \dots, N$) are normalized and that their overlap integrals are negligible. Namely,

$$\int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, N), \quad \text{⑤}$$

where the superscript “*” denotes complex conjugate. We define the elements $H_{ij}^{(N)}$ of the $N \times N$ Hamiltonian matrix $\mathbf{H}^{(N)}$ by Equation (6):

$$H_{ij}^{(N)} \equiv \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (6)$$

We express the eigenwave function of the electron as

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r}) , \quad (7)$$

where c_i ($i = 1, 2, \dots, N$) are complex coefficients.

(2) Show that c_i ($i = 1, 2, \dots, N$) and the eigenenergy E of $\phi(\mathbf{r})$ satisfy Equation (8):

$$\sum_{j=1}^N H_{ij}^{(N)} c_j = E c_i . \quad (8)$$

(3) Let us consider the electronic states in a system of $N = 2$, that is, a molecule consisting of two atoms of the same kind (Figure 1). Assume that $H_{ij}^{(2)}$ is given by

$$H_{ij}^{(2)} = \begin{cases} \varepsilon & (i = j) \\ -A & (i \neq j) \end{cases} , \quad (9)$$

where ε is the energy of the electron at the atomic orbital, and $A > 0$.

- (a) Find all eigenenergies and corresponding normalized eigenwave functions.
- (b) Assume that $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \chi_1(\mathbf{r})$. Obtain the probability $P(t)$ of finding the electron in the state $\chi_2(\mathbf{r})$ at arbitrary time t ($t > 0$) by expressing $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ as a linear combination of the normalized eigenwave functions found in Question (3)(a) and by use of the fact that each eigenwave function evolves in time according to Equation (2).

- (4) Let us consider the electronic states in a one-dimensional crystal with atoms of the same kind arranged with the spacing a (Figure 2). The total number of atoms is N , and we assign the numbers $1, 2, \dots, N$ to each atom. Assume $N \gg 1$. Impose periodic boundary condition to the system. Namely, atom N and atom 1 are connected, as in Figure 2. Assume that $H_{ij}^{(N)}$ is given by

$$H_{ij}^{(N)} = \begin{cases} \varepsilon & (\text{for the cases of } i = j) \\ -A & (\text{for the cases of atoms } i \text{ and } j \text{ being adjacent}) , \\ 0 & (\text{for the other cases}) \end{cases} \quad (10)$$

where ε is the energy of the electron at the atomic orbital, and $A > 0$.

- (a) $\phi_n(\mathbf{r})$ ($n = 1, 2, \dots, N$) in Equation (11) are the normalized eigenwave functions:

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(ik_n \cdot (ja)) \chi_j(\mathbf{r}) \quad \left(k_n = \frac{n}{N} \cdot \frac{2\pi}{a} \right). \quad (11)$$

Find the corresponding eigenenergies E_n ($n = 1, 2, \dots, N$). Because $N \gg 1$, k_n ($n = 1, 2, \dots, N$) fill the interval $(0, 2\pi/a]$ densely and uniformly. Consider the eigenenergy E as a function of the continuous variable k in the interval $(0, 2\pi/a]$ and illustrate the approximate shape of the function $E(k)$ ($0 < k \leq 2\pi/a$).

- (b) Find the density of states $g(E)$ per unit length, taking into account the spin degrees of freedom, and illustrate its approximate shape. Here, $g(E)$ is defined as $g(E)dE = M/(aN)$, where M is the number of electronic states whose eigenenergy falls in the range $(E, E+dE)$.

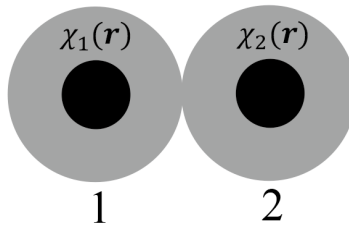


Figure 1

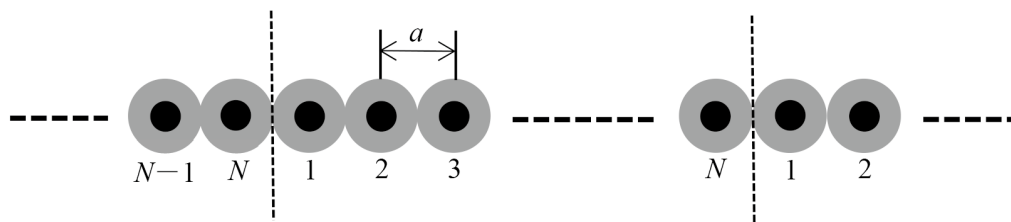


Figure 2

【Problem 4】 Mechanics of Materials

In the Cartesian coordinate system shown in Figure 1, isotropic elastoplastic phases A (Young's modulus 70.0 GPa) and B (Young's modulus 200 GPa) are periodically stacked along the x direction with the volumetric fractions of $f_A = 0.700$ and $f_B = 0.300$, respectively. Answer the following questions associated with the deformation behaviors of this laminated material subjected to uniaxial tension. Neither delamination nor sliding occurs at the heterointerfaces.

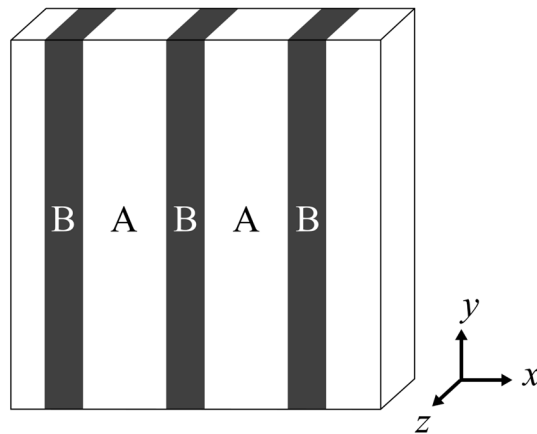


Figure 1

- (1) When the tensile axis is along the x direction, obtain the apparent Young's modulus with three significant digits.
- (2) When the tensile axis is along the y direction, obtain the apparent Young's modulus with three significant digits.

Consider yielding behaviors of the laminated material, given that yield stresses of the phases A and B are 10 MPa and 50 MPa, respectively. Ignore the strain hardening and the effect of the stacking period.

- (3) When the tensile axis is along the x direction, obtain the tensile stress and tensile strain at the yield point with two significant digits.
- (4) When the tensile axis is along the y direction, the laminated material exhibits two-step yielding. Obtain the tensile stress and tensile strain at the first yield point with two significant digits.
- (5) In the case of Question (4), obtain the tensile stress and tensile strain at the second yield point with two significant digits.
- (6) Copy Figure 2 to the answer sheet and draw stress–strain (σ – ϵ) diagrams in two cases with tensile axes along the x and y directions.

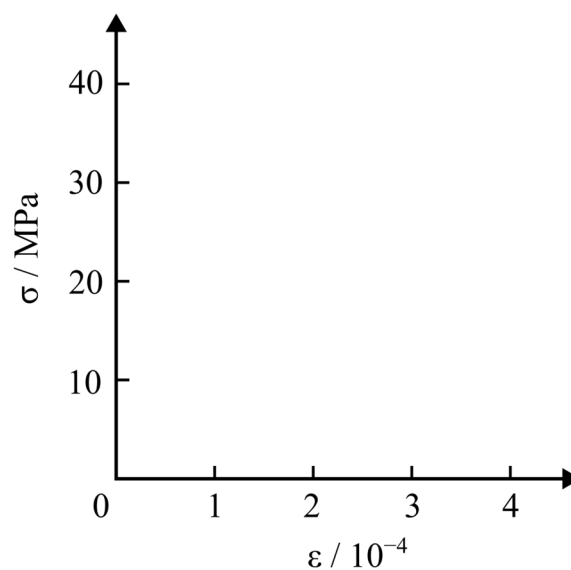


Figure 2

Finally, given that the phases A and B are crystalline metals, consider the effect of the stacking period on yield stress. When the stacking period was decreased, the following relation was observed between the macroscopic yield stress σ_y and the stacking period t :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{t}} \quad , \quad \textcircled{1}$$

where σ_0 and k are constants.

- (7) Equation $\textcircled{1}$ indicates that σ_y increases with decrease in t . Explain this reason qualitatively from the viewpoint of dislocation activities in approximately 20 words.

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

(Calculation Sheet)

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

Entrance Examination for YR 2025

Fundamentals of Materials

10:00 ~ 12:00

Wednesday, August 28, 2024

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.