

平成29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28年8月30日(火) 午後1:00 ~ 4:00

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】

鉛直下方向への重力加速度を  $g$  とし、以下の問いに答えよ。

1. 図1に示すように、長さ  $l$  の棒の一端に質量  $m$  の重りを取り付け、反対側を支点  $O$  に固定した系を考える。棒は支点  $O$  を中心に、ある鉛直面内を自由に回転できるものとし、鉛直方向と棒のなす角度を  $\phi$  とする。また、棒の質量・太さならびに重りの大きさは無視できるものとする。
  - (1) 系の全運動エネルギー  $T$  と全ポテンシャルエネルギー  $V$  を求めよ。
  - (2) 系の運動方程式を導け。
  - (3) 全エネルギーを求め、エネルギー保存則が成り立つことを示せ。
2. 図2に示すように、支点  $O$  を中心に自由に回転できる、質量  $M$ 、半径  $a$  の滑車に、質量  $m$  の重りが伸びないロープで吊るされている系を考える。初期状態は静止しているとし、初期状態からの滑車の回転角を  $\phi$  とする。また、ロープの質量は無視できるものとする。
  - (1) 滑車の点  $O$  周りの慣性モーメントをその導出過程を含め示せ。
  - (2) 系の全運動エネルギー  $T$  と全ポテンシャルエネルギー  $V$  を求めよ。
  - (3) 系の運動方程式を導け。
3. 図3に示すように、右端がローラー支点で支えられた長さ  $l$  の片持梁に等分布荷重  $p$  が作用している。梁の断面二次モーメント  $I$  とヤング率  $E$  は一様、梁の質量は無視できるものとする。
  - (1) 仮に右端の支点がないとした場合、右端における梁のたわみ量を求めよ。
  - (2) 右端の支点がある場合、支点から受ける反力を求めよ。

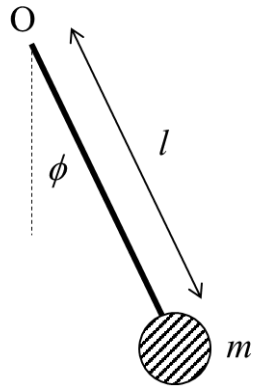


图 1

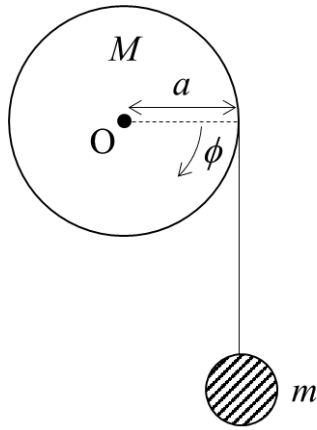


图 2

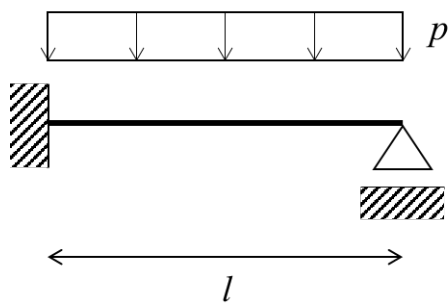


图 3

## 【第5問】

1. 3次元の自由電子気体を考える。自由電子気体の波動関数は  $x, y, z$  方向について周期  $L$  の周期的境界条件を満たすとする。この周期的境界条件を満たす自由電子気体の波動関数は  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  と書ける。 $\mathbf{r} = (x, y, z)$  は位置ベクトル、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  は波数ベクトルであり、 $k_x, k_y, k_z$  は  $0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$  の値を取る。ここで、電子の質量を  $m$ 、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$ : プランク定数)、虚数単位を  $i$  とする。

(1) 波動関数  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  が周期的境界条件を満たすことを示せ。

(2) エネルギー固有値が  $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$  であることを示せ。

(3)  $\mathbf{k}$  空間において原点を中心とする半径  $k$  の球の内部にある電子状態数を  $N$  とする。 $N$  を  $k, L$  を用いて表せ。ただし、 $k \gg \frac{2\pi}{L}$  とする。

(4) 問(3)で考えた半径  $k$  の球の表面における電子状態のエネルギーを  $E$  とする。 $N$  を  $E, L, m$  を用いて表せ。

(5) 単位体積あたりの状態密度  $D$  を  $E, m$  を用いて表せ。



2. 周期ポテンシャル  $V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$  の中を運動する1次元電子を考える。電

子波  $\exp(ikx)$  はブリュアンゾーン端  $k = \pm\frac{\pi}{a}$  でブラッグ反射される。その結果、

2つの波  $\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right)$  と  $\exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right)$  が重畳した2つの定在波  $\varphi_+(x)$  および  $\varphi_-(x)$

が形成される。ここで、 $\varphi_+(x)$  および  $\varphi_-(x)$  は、

$$\varphi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \left[ \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right]$$

$$\varphi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \left[ \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right]$$

で記述され、 $0 \leq x \leq a$  の範囲で規格化されている。

(1)  $|\varphi_+(x)|^2$  および  $|\varphi_-(x)|^2$  を求めよ。

(2) 形成された2つの定在波  $\varphi_+(x)$  および  $\varphi_-(x)$  で記述される2つの状態のエ

ネルギー期待値の差を求めよ。

## 【第6問】

固体中の1個のイオンの安定位置付近での運動を考える。簡単のため、 $x$ 方向の運動のみ考えることとし、安定位置を原点 ( $x=0$ ) とする。また、イオンが感じるポテンシャル $V(x)$ は、

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

で与えられることとする。ここで $k$ は正の定数である。イオンの質量を $m$ 、電荷を $q$ として以下の問いに答えよ。なお、問題文中に与えられている定数や関数は解答中に用いてよい。

I. このイオンの運動を量子力学的に考えると、イオンの全エネルギー $E$ は、

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

それぞれの $n$ に対応する波動関数 $\psi_n(x)$ は、

$$\psi_n(x) = C_n H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right),$$
$$H_0(z) = 1, H_1(z) = 2z, H_2(z) = 4z^2 - 2, \dots,$$

となる。ここで $h$ はプランク定数で、 $C_n$ は波動関数の規格化のために導入された定数である。また、 $\omega$ は正の定数である。

1. 全エネルギーとして許される値が離散的になる理由を50字程度で述べよ。
2. (1) この場合の時間に依存しないシュレディンガー方程式を書け。

(2)  $n=0$ の状態を考え、与えられた他の定数を用いて  $\omega$  を表せ。解答には導出過程も記すこと。

3. イオンが  $n=0$ の状態にあるものとする。

(1) イオンを  $x \sim x+dx$  の範囲に見出す確率を  $P(x)dx$  と表そう。この時、 $P(x)$  を求めよ。

(2) 同じエネルギーを持つ古典力学的な粒子について、 $x = \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{k}}$  のときの  $P(x)$  を求めよ。どのようにその解答に至ったかも記すこと。

(3) 上記の間(1)および間(2)を踏まえ、古典力学と量子力学でイオンの運動範囲がどのように異なるか、50字程度で説明せよ。

II. このイオンの運動が、 $x$ 方向に一様電場  $F$  を加えた場合にどのように変化するか調べてみよう。

1. この場合の時間に依存しないシュレディンガー方程式を書け。なお、一様電場によりイオンが感じるポテンシャルは  $-qFx$  と表されるとする。

2. 電場を加えない状態からのイオンの安定位置の変化を求めよ。

3. イオンの全エネルギーとして許される値と、それぞれの値に対応する波動関数を求めよ。

## 【第7問】

1気圧におけるAl-Cu 2元系状態図（図1）に関する以下の問いに答えよ。

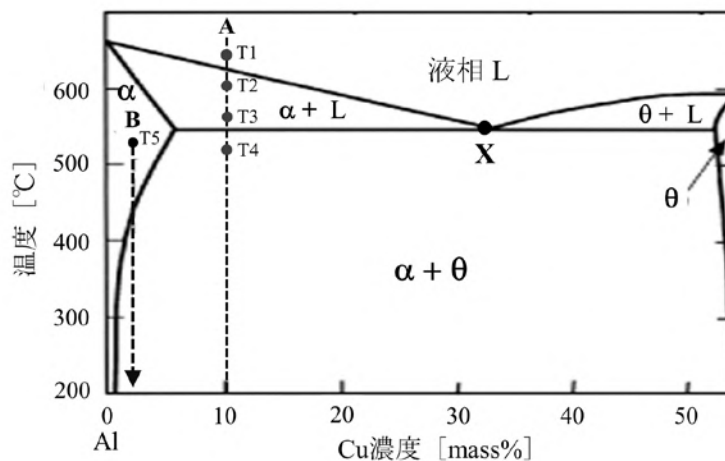


図1

1. X点を含む反応系の名称を答えよ。また、X点の熱力学的な状態をGibbsの相律に基づいて100字程度で簡潔に説明せよ。
2. 組成Aの合金を、液相から連続冷却する過程を考える。
  - (1) 過冷却現象を50字程度で説明せよ。
  - (2) 冷却中の相形成が、均一核生成-成長によって進行するものとする。核を球体と仮定したときの臨界核半径 $r_c$ を、古典核生成理論に基づき導出せよ。新相形成に伴う単位体積あたりのGibbsエネルギー変化を $\Delta G_v (<0)$ 、および新相と母相の界面エネルギーを $\gamma$ とする。
  - (3) 温度 T1 の液相を、系の平衡状態を保ちながら冷却したときの温度 T2, T3, T4 における合金の微細組織を模式的に描け。

3. 組成Bの合金を温度  $T_5$  で十分な時間保持した後、急冷することで得た $\alpha$  過飽和固溶体を始点とする合金の組織制御を考える。

(1)  $\alpha$  過飽和固溶体には、室温での熱平衡空孔よりも過剰な空孔が含まれる。  
以下の問いに答えよ。

a) 温度  $T$  における純金属中の熱平衡空孔濃度を求めよ。導出にあたって、金属結晶は  $N$  個の原子サイトを含むとし、一個あたりの形成エンタルピーが  $\Delta e_v$  である空孔が  $n$  個形成される場合 ( $N \gg n$ ) の Gibbs エネルギー変化を考える。空孔は金属結晶中にランダムに形成され、エントロピー  $S$  は  $k_B \ln W$  ( $k_B$ : ボルツマン定数,  $W$ : 系を構成するミクロ状態の総数) で与えられるとする。途中の計算も記すこと。必要であれば、 $\ln X! \sim X \ln X - X$  ( $X \gg 1$ ) の近似を用いよ。

b)  $\alpha$  過飽和固溶体では、 $T_5$  における全ての熱平衡空孔が室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) へと凍結されたと考える。室温での熱平衡空孔濃度と、 $\alpha$  過飽和固溶体の空孔濃度との比を求めよ。ここで、組成Bの希薄合金は純金属として扱えると仮定し、計算には以下の値を用いよ。

$$\text{純Alの } \Delta e_v = 1.0 \text{ eV, } T_5 = 530^\circ\text{C, } k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}.$$

(2)  $\alpha$  過飽和固溶体を ( $\alpha+\theta$ ) 2相領域で熱処理すると、熱力学的に準安定な  $\theta'$  相の析出が進行し、 $\theta'$  相を微細かつ高密度に分散した組織とすることで本Al合金の強度が最大となる。そのような  $\theta'$  相分散組織を得るための  $\alpha$  過飽和固溶体の最適熱処理温度について、核生成頻度、析出相の成長速度の観点から200字程度で述べよ。

## 【第8問】

1. ある金属Mの酸化反応①を考える。反応①の定圧モル比熱変化 $\Delta C_p$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ] が式②で与えられたとき、298 K より高い温度  $T$  [K] におけるこの反応の標準Gibbsエネルギー  $\Delta G^\circ$  を求めよ。導出過程も示すこと。ただし、298 K から  $T$  までの間に、反応に関与する物質は相変化しないものとする。ここで、 $a$ 、 $b$  は定数とする。また、298 K における反応の標準エンタルピーと標準エントロピーを、それぞれ  $\Delta H^\circ_{298}$ 、 $\Delta S^\circ_{298}$  とせよ。括弧内の  $s$  および  $g$  は基準状態を表し、それぞれ純粋固体、純粋気体 (1 atm) であることを示す。



$$\Delta C_p = a + bT \quad \text{②}$$

2. 金属(または金属酸化物) – 金属酸化物の平衡における酸素ポテンシャル(酸素の相対化学ポテンシャル) と温度との関係を図示したエリングラム図では、ほとんどの平衡線は同じような勾配を有している。その理由を100字程度で記せ。
3.  $\text{Fe}_x\text{O}$  (ウスタイト) と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) に関して、 $\text{Fe}_x\text{O}$  の共析温度ならびにそれより高い温度において、反応の標準エンタルピー  $\Delta H^\circ_T$  と標準エントロピー  $\Delta S^\circ_T$  は温度に依らず一定として表1に示す値が得られたとする。ただし、 $\text{Fe}_x\text{O}$  は不定比化合物である。以下の問いに答えよ。気体定数  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、気体の標準状態は1 atm ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) とする。

表1 反応の標準エンタルピーと標準エントロピー

	$\Delta H^\circ_T [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta S^\circ_T [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$2x\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_x\text{O}$ (※1)	-522200	-124.7
$c\text{Fe}_x\text{O} + \text{O}_2 = d\text{Fe}_3\text{O}_4$ (※2)	-609400	-229.4

※1 不定比化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$  は, Fe と平衡する時の組成とする。( $x = 0.95$ )

※2  $c, d$  は定数とする。不定比化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$  は,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と平衡する時の組成とする。( $0.83 \leq x \leq 0.95$ )

- (1) 800 K から1000 K まで Fe,  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の間での酸化還元反応の標準 Gibbsエネルギーと温度の関係を図示せよ。また, 各相の安定領域を図中に示せ。ただし, 共析温度以下の領域については定性的な図示でよい。
- (2) 共析点における平衡酸素分圧[Pa]を有効数字2桁で求めよ。導出過程も示すこと。
- (3) 表1では, 反応の標準エンタルピーと標準エントロピーは, 温度に依存しないことを仮定している。しかし, 実際には, それらは温度に依存する。依存する理由の1つを50字程度で記せ。

(計算用紙)



(計算用紙)

(計算用紙)

(計算用紙)

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

Entrance Examination for YR 2017

Fundamentals of Materials Engineering

1:00 pm ~ 4:00 pm  
Tuesday, August 30, 2016

Examinee No.					

- Attentions -

- 1) The examination duration is 180 minutes.
- 2) Select four problems out of eight problems set in the booklets of Fundamentals of Materials Engineering with five problems and Chemistry (Applicants for the Department of Materials Engineering) with three problems. If you answer more than four problems, all your answers will become invalid.
- 3) You must use only one answering sheet for each problem. Write down the problem number selected on each answering sheet. You may use the reverse side of the answering sheet, if necessary.
- 4) Answer in English or Japanese.
- 5) You may use blank spaces of the booklets as calculation sheets.
- 6) Fill in your examinee number on the booklets.
- 7) The booklets must NOT be taken out after the exam.

## 【Problem 4】

By denoting the vertically downward gravity acceleration as  $g$ , answer the following questions.

1. Consider a system where a weight of mass  $m$  is attached at one end of a rod of length  $l$ , the other end of which is pivoted at a fixed point  $O$ , as shown in Fig. 1. The rod is free to rotate in a vertical plane around the point  $O$ , and the angle between the rod and the vertical line is denoted as  $\phi$ . The mass and the thickness of the rod and the size of the weight are assumed to be negligible.
  - (1) Derive the total kinetic energy  $T$  and the total potential energy  $V$  of the system.
  - (2) Derive the equation of motion of the system.
  - (3) Derive the total energy and show that the law of energy conservation is satisfied.
2. Consider a system where a weight of mass  $m$  is suspended from a pulley of mass  $M$  and radius  $a$  by an unstretchable rope of negligible mass, as shown in Fig. 2. The pulley can rotate freely around the fixed point  $O$ . Assume that the pulley is at a stop at the initial state and the rotational angle of the pulley from the initial state is denoted as  $\phi$ .
  - (1) Show the moment of inertia of the pulley around the fixed point  $O$  as well as the derivation.
  - (2) Derive the total kinetic energy  $T$  and the total potential energy  $V$  of the system.
  - (3) Derive the equation of motion of the system.
3. Suppose that a cantilever of length  $l$ , the right end of which is supported on a roller support, is subject to a uniformly distributed vertical load  $p$ , as shown in Fig. 3.

Young's modulus  $E$  and the geometrical moment of inertia  $I$  of the cantilever are uniform, and the mass of the cantilever is assumed to be negligible.

- (1) If there is no support at the right end, derive the displacement of the cantilever at the right end.
- (2) If there is a support at the right end, derive the reaction force provided by the support.

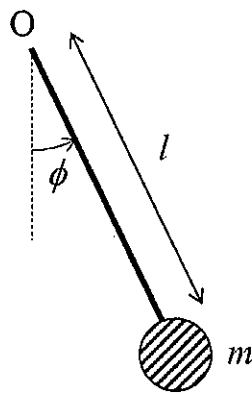


Fig. 1

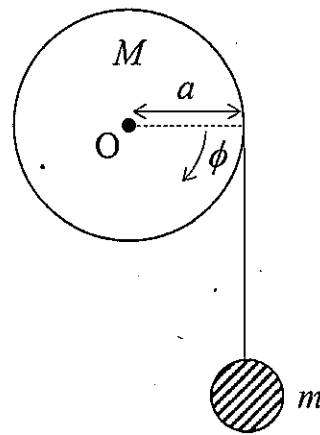


Fig. 2

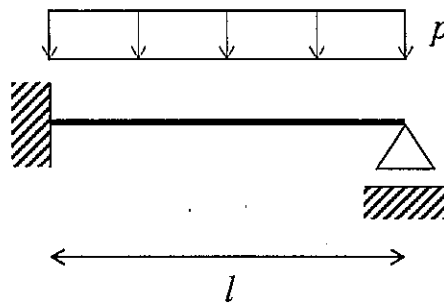


Fig. 3

## 【Problem 5】

1. Consider a three-dimensional free electron gas. Assume that wavefunctions of the free electron gas satisfy periodic boundary conditions with a period of  $L$  for  $x$ ,  $y$ , and  $z$  directions. The wavefunction of the free electron gas that satisfies the periodic boundary condition is described as  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ .  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  is a position vector and  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  is a wavevector.  $k_x$ ,  $k_y$ , and  $k_z$  take a value of  $0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$ . Here,  $m$  denotes the mass of an electron,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$ : Planck's constant), and  $i$  is the imaginary unit.

(1) Prove that the wavefunction  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  satisfies the periodic boundary condition.

(2) Prove that the energy eigenvalue is given as  $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ .

(3) Let us define  $N$  as the number of electronic states within a sphere centered at the origin with a radius of  $k$  in the  $\mathbf{k}$  space. Express  $N$  using  $k$  and  $L$ . Assume that

$$k \gg \frac{2\pi}{L}.$$

(4) Let us define  $E$  as the energy of the electronic state at the surface of the sphere with a radius of  $k$  considered in Question (3). Express  $N$  using  $E$ ,  $L$ , and  $m$ .

(5) Express the density of states per unit volume  $D$  using  $E$  and  $m$ .

2. Consider a one-dimensional electron moving under a periodic potential

$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$ . The electron wave represented by  $\exp(ikx)$  is Bragg-

reflected at the edges of the Brillouin zone,  $k = \pm\frac{\pi}{a}$ . As a result, two standing

waves,  $\varphi_+(x)$  and  $\varphi_-(x)$ , are formed by superposing the two waves  $\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right)$

and  $\exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right)$ . Here,  $\varphi_+(x)$  and  $\varphi_-(x)$  are given by

$$\varphi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \left[ \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right]$$

$$\varphi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \left[ \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right],$$

which are normalized in the range of  $0 \leq x \leq a$ .

(1) Obtain  $|\varphi_+(x)|^2$  and  $|\varphi_-(x)|^2$ .

(2) Obtain the difference between the energy expectation values of the two states

represented by the two standing waves  $\varphi_+(x)$  and  $\varphi_-(x)$ .



## 【Problem 6】

Consider the motion of an ion in solid around its stable position. For simplicity, consider only the motion in  $x$  direction, and set the stable position as the origin ( $x=0$ ). The potential that the ion feels,  $V(x)$ , is given as

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2,$$

where  $k$  is a positive constant. Answer the following questions with denoting the ion mass and charge as  $m$  and  $q$ , respectively. In your answers, you may use the constants and functions given in the problem text.

I. When the ion motion is considered on the basis of quantum mechanics, the total energy of the ion,  $E$ , is expressed as

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

and the wavefunction  $\psi_n(x)$  corresponding to each  $n$  is expressed as

$$\psi_n(x) = C_n H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right),$$

$$H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z, \quad H_2(z) = 4z^2 - 2, \dots$$

Here,  $h$  and  $C_n$  are the Planck's constant and the constant introduced for the normalization of the wavefunction, respectively. Also,  $\omega$  is a positive constant.

1. Describe the reason why the values allowed as the total energy are discrete in around 30 words.
2. (1) Write the time-independent Schrödinger equation in this case.  
(2) Consider the case of  $n=0$ , and express  $\omega$  using other given constants. Write also the derivation process.

3. Suppose that the ion is in the state of  $n=0$ .

(1) Let us denote the probability to find the ion in  $x \sim x+dx$  as  $P(x)dx$ . Then obtain  $P(x)$ .

(2) Obtain  $P(x)$  at  $x = \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{k}}$  for a classical-mechanical particle having the same energy. Describe also how you reach the answer.

(3) On the basis of above Questions (1) and (2), describe how the range of the ion motion is different between classical mechanics and quantum mechanics in around 30 words.

II. Let us examine how the ion motion changes when a uniform electric field in  $x$  direction,  $F$ , is applied.

1. Write the time-independent Schrödinger equation in this case. Note that the potential that the ion feels due to the uniform electric field can be expressed as  $-qFx$ .
2. Obtain the change of the stable ion position from the case without the electric field.
3. Obtain the values allowed as the total energy of the ion and the wavefunction corresponding to each value.

## 【Problem 7】

Answer the following questions regarding the Al-Cu binary phase diagram at 1 atm (Fig. 1).

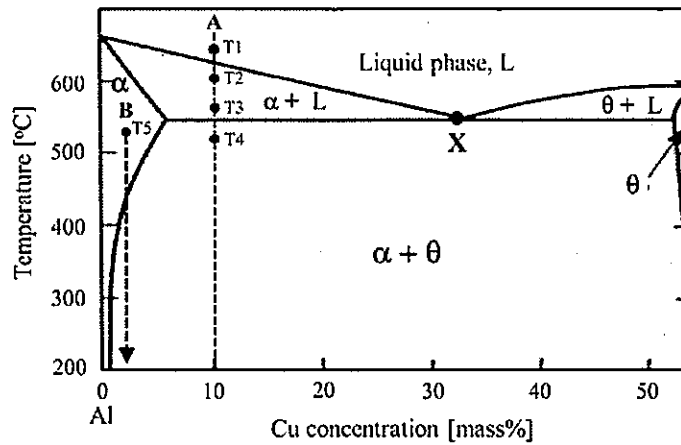


Fig. 1

1. Answer the name of the reaction involving the point X. Also, explain briefly the thermodynamic conditions at the point X based on the Gibbs' phase rule in around 60 words.
2. Consider a continuous-cooling process of the alloy with composition A from the liquid phase.
  - (1) Explain the undercooling phenomenon in around 30 words.
  - (2) Assume that phase formation during the cooling proceeds by homogeneous nucleation and growth. On the basis of the classical nucleation theory, derive the critical nucleus radius  $r_c$  by assuming that the nucleus is spherical. The Gibbs energy change of the new phase formation per unit volume is given as  $\Delta G_V (< 0)$ , and the interface energy between the new phase and the mother phase is denoted as  $\gamma$ .

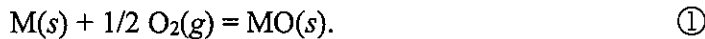
- (3) Draw schematically the microstructures of alloy at the temperatures T2, T3 and T4, when the liquid phase at the temperature T1 is cooled with maintaining the equilibrium conditions of the system.
3. Consider a microstructure control of the alloy with the supersaturated  $\alpha$  solid solution as a starting material, which has been obtained by quenching the alloy with composition B after holding it at the temperature T5 for a sufficient time.
- (1) The supersaturated  $\alpha$  solid solution contains excess vacancies in addition to the equilibrium thermal vacancies at room temperature. Answer the following questions.
- a) Derive the equilibrium thermal vacancy concentration of pure metals at temperature  $T$ . For derivations, consider the Gibbs energy change for the case that  $n$  vacancies, whose formation enthalpy per each is  $\Delta e_v$ , are formed in the metal crystal containing  $N$  atomic sites ( $N \gg n$ ). Assume that vacancies are randomly formed within the metal crystal, and entropy  $S$  is given as  $k_B \ln W$  ( $k_B$ : Boltzmann constant,  $W$ : a total number of microscopic states in the system). Show the calculation procedures. Use approximation  $\ln X! \sim X \ln X - X$  ( $X \gg 1$ ), if necessary.
- b) Suppose that, in the supersaturated  $\alpha$  solid solution, all the equilibrium thermal vacancies at the temperature T5 are quenched into room temperature (25°C). Derive the ratio between the equilibrium thermal vacancy concentration at room temperature and the vacancy concentration of the supersaturated  $\alpha$  solid solution. Assume that the dilute alloy with composition B can be treated as pure metal and use the following values for calculations;  $\Delta e_v = 1.0$  eV for pure Al, T5 = 530°C, and  $k_B = 8.62 \times 10^{-5}$  eV·K<sup>-1</sup>.

(2) When the supersaturated  $\alpha$  solid solution is annealed in the  $(\alpha+\theta)$  two-phase region, precipitations of the thermodynamically metastable  $\theta'$  phase proceed, and the strength of the present Al alloy is maximized by having the microstructure composed of the finely and densely dispersed  $\theta'$  phase. In order to obtain such microstructure with the  $\theta'$  phase distributions, describe the optimum annealing temperature from the viewpoint of the nucleation-frequency and the growth-rate of the precipitates in around 120 words.



## 【Problem 8】

1. Let us consider the oxidation reaction ① of a metal M. When Equation ② is given for a change in the molar specific heat at a constant pressure involved in the reaction ①  $\Delta C_p$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ], calculate the standard Gibbs energy  $\Delta G^\circ$  of this reaction at  $T$  [K] above 298 K. Also, show the calculation process. The substances involved in this reaction do not show phase transformation between 298 K and  $T$ . Here,  $a$  and  $b$  are constants. Use  $\Delta H^\circ_{298}$  and  $\Delta S^\circ_{298}$  for the standard enthalpy and the standard entropy of reaction at 298 K, respectively. Descriptions in parentheses  $s$  and  $g$  show the standard states, namely pure solid and pure gas (1 atm), respectively.



$$\Delta C_p = a + bT. \quad \text{②}$$

2. In an Ellingham diagram which shows the relationship between the oxygen potentials (the relative chemical potentials of oxygen) for metal (or metal-oxide) – metal-oxide equilibrium and the temperature, almost all equilibrium lines show the similar slopes. Explain the reason in around 60 words.
3. Assume that the standard enthalpies  $\Delta H^\circ_T$  and the standard entropies  $\Delta S^\circ_T$  of reactions relating to  $\text{Fe}_x\text{O}$  (wüstite) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) are independent of temperature and obtained as in Table 1 at the eutectoid temperature of  $\text{Fe}_x\text{O}$  and higher. Here,  $\text{Fe}_x\text{O}$  is a non-stoichiometric compound. Answer the following questions. Note that the gas constant  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , and that the standard state for gasses is at 1 atm ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ).

Table 1 Standard enthalpies and standard entropies of reactions.

	$\Delta H^\circ_T [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta S^\circ_T [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$2x\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_x\text{O}$ (※1)	-522200	-124.7
$c\text{Fe}_x\text{O} + \text{O}_2 = d\text{Fe}_3\text{O}_4$ (※2)	-609400	-229.4

- ※1 The non-stoichiometric compound  $\text{Fe}_x\text{O}$  is considered to be at the composition when equilibrated with Fe. ( $x = 0.95$ )
- ※2  $c$  and  $d$  are constants. The non-stoichiometric compound  $\text{Fe}_x\text{O}$  is considered to be at the composition when equilibrated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ( $0.83 \leq x \leq 0.95$ )
- (1) Draw the relationships between the standard Gibbs energy and the temperature for redox reactions among Fe,  $\text{Fe}_x\text{O}$ , and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at temperatures from 800 K to 1000 K. In addition, indicate stability regions for each phase in the graph. Note that the region lower than eutectoid temperature can be drawn qualitatively.
  - (2) Calculate the equilibrium oxygen partial pressure [Pa] at the eutectoid point, with two significant digits. Also, show the calculation process.
  - (3) In Table 1, we assume that standard enthalpies and standard entropies of reactions are independent of temperature. In reality, however, they depend on temperature. Explain one of the reasons for the dependency in around 30 words.