

2027 年度（令和 9 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系 環境セラミックスプログラム）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 12 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
7	無機材料合成
8	無機構造解析・評価
9	無機材料物性

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

問題7 無機材料合成

設問すべてについて解答すること。

I 下記の文章を読み、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

セラミックスとは、主に人為的熱処理により作られた非金属無機質固体材料である。主に天然のケイ酸塩鉱物を原料とする陶磁器、耐火物、セメント、ガラスなど古くからあるものは、1セラミックス_a、各種金属酸化物や非酸化物を原料に、機械的、熱的、電磁氣的、光学的機能などを持つ材料を2セラミックスという。セラミックス製造における原料粒子の合成法は、トップダウン法または、ボトムアップ法に分類される。トップダウン法は大きな材料を加工して粒子状にする方法_bであり、ボトムアップ法は原子・分子レベルから積み上げて粒子を形成する方法である。ボトムアップ法のひとつであるゾルゲル法_cでシリカ(SiO₂)粒子を合成する場合、一般にケイ素アルコキシドを出発原料とし、触媒存在下、加水分解、縮合反応を経て得る。得られた粒子の特性を評価するためには、粒子の大きさや形状だけでなく、比表面積_dや内部構造を調べることも重要である。粒子の比表面積の算出方法のひとつとして、窒素を吸着質として得られる3線から評価する方法が広く利用されている。粒子は粒子内または粒子間に微細な空間構造を有することがあり、これらを一般に4と呼ぶ。4のサイズにより名称が異なり、2 nm 以下を5、2~50 nm を6、50 nm 以上を7と呼び区別する。

(1) 文中の空欄 1～7 について、適切な語句を記入せよ。

(2) 下線 a について、陶磁器の強度は土器の強度よりも大きくなる。その理由について、「焼成温度」と「内部構造」の観点から 2～3 行程度で簡潔に説明せよ。

(3) 下線 b について、トップダウン法として粉砕を行う場合、乾式粉砕と湿式粉砕の特徴について正しいものを下記の①～④からすべて選び答えよ。

- ① 湿式粉砕では粒子の再凝集を抑制しやすい。
- ② 乾式粉砕では一般に発熱が生じにくい。
- ③ 湿式粉砕では乾燥工程が必要となる場合がある。
- ④ 乾式粉砕は常に湿式粉砕より微粒化に優れる。

(4) 下線 c について、テトラエトキシシランを原料とした場合にシリカが生成する全体的な化学反応式を書け。また、酸触媒および塩基触媒を用いた場合の特徴を①～④からそれぞれ選べ。

- ① 加水分解優先・緻密・薄膜
- ② 加水分解優先・多孔質・微粒子
- ③ 縮合優先・緻密・薄膜
- ④ 縮合優先・多孔質・微粒子

(5) 下線 d について、比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ の球状粒子があるとする。この粒子が非多孔質であると仮定したとき、粒子径を有効数字二桁で求めよ。なお、密度を $\rho = 2.4 \text{ g/cm}^3$ とする。計算過程を記述し、解答には必ず単位を付けること。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) セラミックス製造において、タイル製造など量産性と寸法精度が求められる場合に用いられる成形方法を答えよ。

(2) 設問(1)の成形法において発生しやすい問題として適切なものを下記の①～⑤からすべて選び答えよ。

- ① 成形体内部で密度分布が生じる。
- ② 圧力伝達の不均一により成形欠陥が生じる。
- ③ 粒子が完全熔融しガラス化する。
- ④ 加圧によって粒子径そのものが著しく増大する。
- ⑤ 粉末充填の不均一によって局所的な空隙が残る場合がある。

(3) 設問(2)における問題点の解決策として適切なものを下記①～⑥からすべて選び答えよ。

- ① 粉末に潤滑剤を添加し、粒子間および金型壁面の摩擦を低減させる。
- ② 粉末を造粒し、充填性と流動性を向上させる。
- ③ 成形後の密度ムラを解消するため、焼成温度を極限まで上げ、完全に熔融させる。
- ④ 上下両方から加圧し、成形体内部の密度分布を緩和する。
- ⑤ 充填不足を防ぐため、可能な限り微細なナノ粒子のみを用いて充填する。
- ⑥ 加圧時間を極めて短くし、粒子が移動する時間をなくすことで均一性を確保する。

Ⅲ 次の（１）～（３）の問いについて答えよ。

湿式成形のひとつである鑄込み成形とは、スラリーと呼ばれる粒子分散液を、石膏などの〔１〕型に流し込み、型壁面への粒子の堆積（着肉）を利用して成形する方法である。この着肉速度は、スラリー内の粒子の〔２〕状態によって大きく左右される。一般に、着肉速度や着肉時間、および成形体の密度均一性を考慮すると、〔２〕安定性が極めて高い状態よりも、適度に〔３〕している状態の方が、効率的な成形が可能となる。スラリー内において粒子間に働く力は、大きく二つに分類される。ひとつは、粒子表面の電子分布のゆらぎに起因して生じる〔４〕力である。この力は粒子間に常に〔５〕引力 | 反発力 として働き、粒子間距離が極めて〔６〕短く | 長く なったときに〔７〕緩やかに | 急激に 増大するという特徴を持つ。もうひとつは、粒子表面の〔８〕に起因して形成される電気二重層によって生じる〔９〕力である。この力は、粒子表面から離れるに従って〔１０〕直線 | 指数関数 的に減衰する。これらの〔４〕力と〔９〕力の和によって、スラリーの〔２〕安定性が決定される。

（１）文中の空欄〔１〕～〔１０〕に当てはまる適切な語句を答えよ。解答方法は以下のとおりとする。

〔５〕、〔６〕、〔７〕、〔１０〕：本文中の〔 〕内から選択すること。

〔４〕、〔９〕：適切な語句を直接記入すること。

上記以外：下記に提示された語群から選択すること。

凝集 分散 沈降 水和 双極子 電荷 ブラウン運動

DLVO 粘性 流動性 多孔質 緻密

（２）排気ガス浄化用のセラミックスハニカム構造体の代表的な成形方法と、その成形に適したスラリーの流動挙動の組み合わせとして、最も適切なものを①～⑤からひとつ選び答えよ。

① 成形法：射出成形 / 流動挙動：ニュートン流体

② 成形法：鑄込み成形 / 流動挙動：ビンガム流体

③ 成形法：押出成形 / 流動挙動：ビンガム流体

④ 成形法：押出成形 / 流動挙動：ニュートン流体

⑤ 成形法：シート成形 / 流動挙動：擬塑性流体

(3) 鋳込み成形における「分散剤」としての高分子添加と、押出成形などの「バインダー」としての高分子添加について、その役割に関する記述として適切なものを下記①～⑤からすべて選び答えよ。

- ① 分散剤は、粒子表面に吸着して静電反発や立体反発を強めることで、粒子の凝集を防ぎスラリーの粘度を下げる役割を持つ。
- ② 分散剤は、粒子間相互作用を強めることで、あえて適度な凝集状態を作り出し、着肉速度を向上させる役割を持つ。
- ③ バインダーは、スラリーの粘度を極限まで下げることで、金型内部への充填性を向上させる役割を持つ。
- ④ 分散剤は主に「粒子間の反発」を制御し、バインダーは主に「成形体としての凝集力や流動挙動」を制御する。
- ⑤ どちらの高分子添加も、最終的な焼結体の密度を高めるために、焼成後も構造体の中に残留させることが目的である。

IV 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

焼結による緻密化に寄与する代表的な物質の拡散経路は[1]と[2]である。また、焼結の駆動力は、原料粉体の[3]エネルギーと焼結体の[4]エネルギーの差である。セラミックスの破壊は[5]に従い、最大欠陥で決まるため強度にばらつきが生じる。この分布は[6]統計で表され、[6]プロットから[6]係数が求められる。係数が[7]ほどばらつきが小さく、信頼性が高い。

(1) 文中の空欄[1]～[7]に当てはまる適切な語句を下記から選び記号で答えよ。

- | | | |
|-----|-----|-------------------------------------|
| [1] | [2] | a 表面拡散 / b 粒界拡散 / c 体積拡散 |
| [3] | | a 弾性 / b 表面 / c 磁気 / d 化学 |
| [4] | | a 界面 / b 核 / c 電気 / d 重力 |
| [5] | | a 降伏条件 / b 最弱リンク説 / c 疲労限度 / d 加工硬化 |
| [6] | | a ガウス / b ボルツマン / c ワイブル / d ポアソン |
| [7] | | a 大きい / b 小さい |

(2) 相対密度 50%の成形体を焼成したところ、長さが 15%短くなった。等方的な収縮が起こったと仮定して、焼成後の相対密度を有効数字二桁で求めよ。計算過程を記述し、解答には必ず単位を付けること。

(3) セラミックスが金属や高分子に比べて脆い理由に関する記述として適切なものを下記①～⑤からすべて選び答えよ。

- ① セラミックスは、イオン結合や共有結合のような方向性の強い結合を持つため、塑性変形が困難であり、脆い性質を持つ。
- ② 金属は、結合に方向性がない金属結合を持つため、結晶中の「転位」が容易に移動でき、大きな塑性変形が可能である。
- ③ 高分子は、分子鎖内部の強い共有結合と、分子鎖間の弱いファンデルワールス力などの組み合わせにより、柔軟な性質を示す。
- ④ 金属が延性を持つのは、自由電子が粒子間を移動し、結合に方向性を持たせないことで、原子面同士の滑りを可能にしているためである。
- ⑤ 高分子が柔軟なのは、主鎖がすべてファンデルワールス結合で構成されており、容易に切断・再結合ができるためである。

問題8 無機構造解析・評価

設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

結晶の分類には7つの結晶系、14のブラベ格子、32の結晶点群および230の空間群が存在する。単純格子は単位格子中に一つの格子点を持ち、複合格子は単位格子中に複数の格子点をもつ。①正方晶系には2種類のブラベ格子が存在する。直方晶系および単斜晶系はC底心格子をもち得ることができ、格子点は[1]と[2]の関係で関連付けられる。空間群の中に現れる対称要素として、②ある軸の周りを時計周りに60度回転させた後に軸方向に格子の1/2の周期並進する操作や③鏡映操作後にa軸方向に1/2並進させる操作がある。これらの対称操作は格子の部分的な並進対称性を伴い、複合格子とともに回折が生じた際に特定の条件の回折強度が消滅する対称要素である。

(1) 7つの結晶系の中で格子点の対称性に4回回転軸が存在する結晶系を全て示せ。

(2) 下線①に対応する2つの格子を下記の語群から選べ。

(底心格子、体心格子、複合六方格子、菱面体格子、単純格子、面心格子、三方格子)

(3) [1]と[2]に当てはまる座標をア-カから選択せよ。

ア (x, y, z) 、イ $(x + 1/2, y + 1/2, z)$ 、ウ $(x + 1/2, y, z + 1/2)$ 、エ $(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$ 、
オ $(x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3)$ 、カ $(x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3)$

(4) 空間群 $P4_2/nbc$ の点群を示せ。また、4回らせん軸に平行な軸(方向)を示し、 n 映進面、 b 映進面、 c 映進面に垂直な軸(方向)を各々示せ。

(5) 下線②の対称操作記号の表記を示せ。また、空間群の図内で使用される軸に平行方向から見た対称操作記号のシンボルを示せ。

(6) 下線③の a 映進面が原点を通り b 軸に垂直に存在するとき、座標 x, y, z に存在する原子の等価位置を示せ。また、単純格子において b 軸に垂直な a 映進面が存在する際の $h0l$ における消滅則を構造因子 F を用いて計算せよ。計算過程も示すこと。

II 次の文章を読み、次の（１）～（５）の問いに答えよ。

チタン酸バリウム(BaTiO_3)は 120°C 付近で立方晶から正方晶への強誘電性相転移をしめす。Cu 管球を用いた X 線粉末回折により構造相転移を観測した。正方晶相を加熱しながら各温度で X 線粉末回折を取得した結果、格子面間隔 d_{200} に起因する回折角 $2\theta_{200}$ は低角側に移動し、 d_{002} に起因する回折角 $2\theta_{002}$ は高角側に移動した。正方晶相では加熱に伴い格子定数の a 軸長は 1 (長く/短く)なり、 c 軸長は 2 (長く/短く)なったことを示している。相転移点以上で二つの回折角が一致した後に、更に加熱することにより熱膨張に起因して回折角が移動した。

- (１) Cu 管球から発生する X 線を単色化するために $\text{CuK}\beta$ を取り除く必要がある。その際に使用されるフィルターの素材とそのフィルターを使用する理由を説明せよ。
- (２) BaTiO_3 の正方晶相は空間群 $P4mm$ 、立方晶相は $Pm\bar{3}m$ である。各空間群の極性の有無を各々示し、極性がある際には分極方向を示せ。
- (３) 正方晶相の X 線粉末回折測定では格子面間隔 d_{110} が $x \text{ \AA}$ であり、 d_{101} が $y \text{ \AA}$ であることが明らかとなった。この時の正方晶相の格子定数 a 、 c を x 、 y を用いてそれぞれ示せ。
- (４) 1、2 の適切な語句を選べ。また、相転移後の加熱において回折角 2θ が低角側と高角側どちらに移動するかを示せ。
- (５) 立方晶相において温度 T_1 の際に格子面間隔 $d_{110} = 2.85 \text{ \AA}$ であった。温度 T_1 から 100°C 加熱した温度 T_2 の範囲における線熱膨張係数が $\alpha = 1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の時、温度 T_2 での格子定数 a の変化量 Δa を有効数字 3 桁で答えよ。必要に応じて $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いて計算せよ。計算過程を記述し、解答には必ず単位をつけること。

問題 9 無機材料物性

設問すべてについて解答すること。

I 次の (1) ~ (6) の問いについて答えよ。

- (1) 金属水酸化物 $A(OH)_2$ の脱水により酸化物 AO が生成する。ここで、格子エネルギーを「結晶を気体イオンに分離するために必要なエネルギー」と定義する。生成物である AO の格子エネルギーが大きいほど AO は熱力学的に安定となり、反応の駆動力が大きくなる。したがって、脱水反応はより [ア] で起こりやすくなる。

次の語群から [ア] に最も適したものを選択せよ

語群

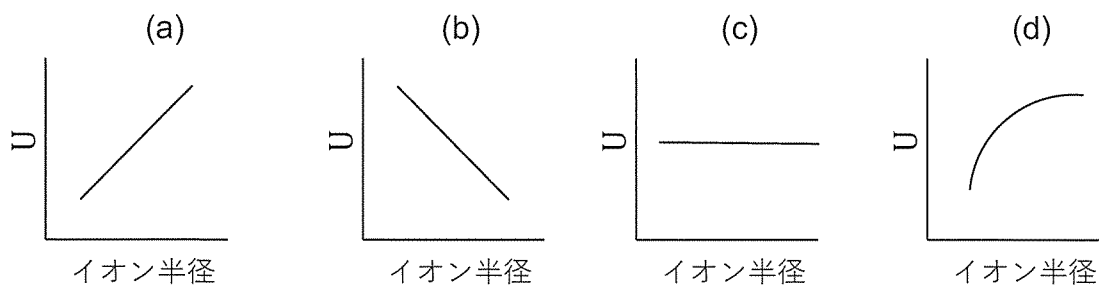
高温、 高圧、 低温、 低圧

- (2) 設問 (1) の格子エネルギー U は、近似的に次式に従う。

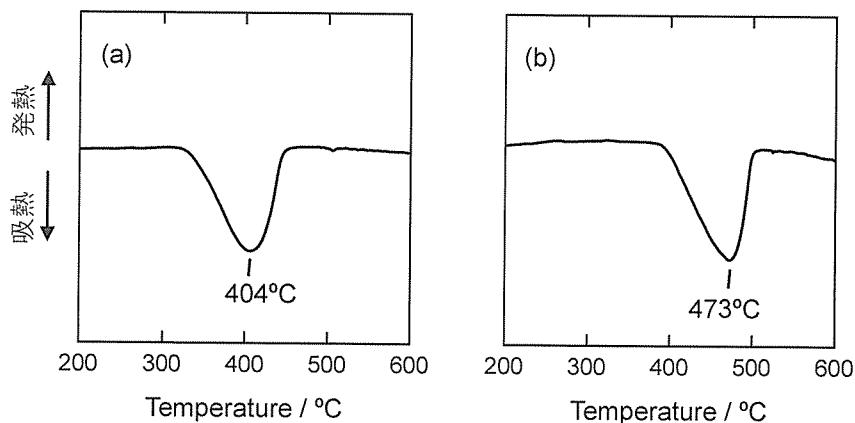
$$U \propto \frac{|z^+ \cdot z^-|}{r} \quad \text{式①}$$

(z^+ と z^- は陽イオンおよび陰イオンの価数、 r は最近接の陽イオンー陰イオン間距離)

酸化物 AO において、 A^{2+} イオンのイオン半径と格子エネルギー U の関係について最も近い図を (a) ~ (d) から選択せよ。



- (3) 次のグラフは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の示差熱分析(DTA)結果である。なお、ピーク面積が両者でおよそ同じになるように縦軸を調整している。



図中の(a)と(b)の組合せについてア、イのうち正しいものを選択せよ。

	(a)	(b)
ア	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
イ	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

- (4) DTA 測定結果より、1 mol あたりに換算した脱水反応に対応する吸熱ピーク面積を比較したところ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のうち、小さい方の面積は大きい方の約 0.75 倍であった。DTA ピーク面積は脱水反応のエンタルピー変化に比例すると仮定する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応の反応エンタルピーを有効数字 2 桁で解答せよ。計算過程を記述し、解答には単位も記すこと。必要な場合は以下の数値を参照せよ。

標準生成エンタルピー [kJ/mol]

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: -925

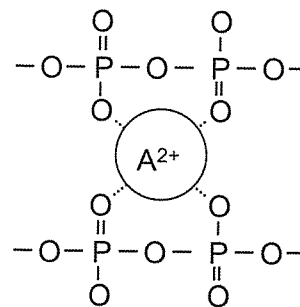
MgO : -602

$\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$: -242

$\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})$: -286

- (5) リン酸塩ガラス $x\text{AO} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($50 \leq x \leq 52$) (mol%, $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$)について、データベースから抽出したガラス転移温度 T_g の平均値、およびガラスネットワークの一部を模式的に表した図を以下に示す。

	試料1	試料2	試料3
T_g の平均 [°C]	544	530	504



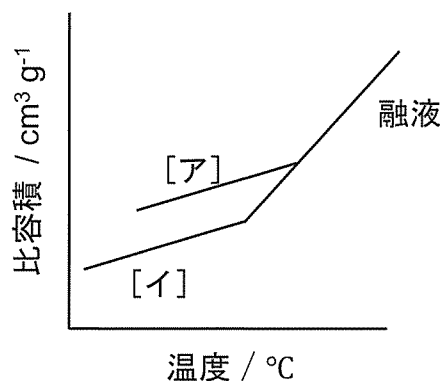
試料 1～3 と A の組合せとして正しいものを ア～カ から選択せよ。

	試料 1	試料 2	試料 3
ア	Mg	Ca	Sr
イ	Mg	Sr	Ca
ウ	Ca	Mg	Sr
エ	Ca	Sr	Mg
オ	Sr	Mg	Ca
カ	Sr	Ca	Mg

- (6) メタリン酸塩ガラス($x = 50$)の粉末は、水と反応して加水分解反応を生じる。同物質量の各ガラスに、それぞれ反応に十分な量の水を加えたとき加水分解速度が最も大きいのは $A =$ Mg、Ca、Sr のうちどれと考えられるか、理由と合わせて 2 行程度で説明せよ。

II 次の（１）～（５）の問いについて答えよ。

- （１） 次のグラフは、融液を異なる冷却速度で冷却して作製した２種類のガラスについて、温度と比容積の関係を示したものである。



より早い冷却速度で作製したガラスは[ア]と[イ]のうちどちらか、理由と合わせて 2 行程度で説明せよ。

- （２） ガラスの理論強度 σ は

$$\sigma = \sqrt{\frac{A \cdot B}{C}} \quad \text{式②}$$

と表され、A、B、C にはヤング率、表面自由エネルギー、原子間距離のいずれかを代入する。 $\sigma = 6 \text{ [GPa]}$ のとき、次の値を用いてヤング率を有効数字 2 桁で計算せよ。計算過程を記述し、解答には単位も記すこと。

表面自由エネルギー:	90×10^{-3}	[J / m ²]
原子間距離:	0.2	[nm]

- （３） 実際のガラスの強度は理論強度に比べて数桁低いことが知られている。この理由について、圧縮応力と引っ張り応力のどちらで割れやすいかを明記し、「応力集中」という用語を用いて 2 行程度で説明せよ。

- (4) Na^+ イオンを含むガラスの強度を改善する方法の1つに、ガラス表面の Na^+ イオンをそれよりもイオン半径が[A]サイズの X^+ イオンと交換するイオン交換法がある。これはガラス転移温度より[B]温度で、 X^+ イオンを含む溶融塩中にガラスを所定時間浸漬する方法である。

① 次の語群から[A]と[B]に最も適したものをそれぞれ選択せよ。

語群

小さい、大きい、低い、高い

② イオン交換処理によってガラスの強度が向上する理由を2行程度で説明せよ。

- (5) ガラスの結晶化も強度と関係する。結晶核生成に伴う自由エネルギー変化($\Delta G(r)$)は次式で表される。

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta G_m}{V_m} + 4\pi r^2 \alpha \quad (\Delta G_m < 0) \quad \text{式③}$$

ここで r は結晶核の半径、 ΔG_m はガラスと結晶のモル自由エネルギー差($\Delta G_m = G_{\text{crystal}} - G_{\text{glass}}$)、 V_m はモル体積、 α は表面自由エネルギーを表す。

① $\Delta G(r)$ が最大となる時の結晶核半径、すなわち臨界核半径 r^* を求める式を、導出過程を明示して導出せよ。

② $50\text{MgO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%)ガラスについて、以下の値より r^* を有効数字2桁で求めよ。計算過程を記述し、解答には単位も記すこと。

分子量 MgO : 40 [g/mol]

P_2O_5 : 142 [g/mol]

密度: 2.0 [g/cm³]

ΔG_m : -9.1 [kJ/mol]

α : 200×10^{-7} [J/cm²]