

2022 年度（令和 4 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム 環境セラミックス）

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 6 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
8	無機材料合成
9	無機構造解析・評価
10	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8 無機材料合成** 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

- (1) セラミックス製造に置いて粉体成形を用いることが多い。粉体成形とは、密着不十分な粉体を、所望する形状と構造をもった粘着かつ密着した物体に転換する操作である。量産性と寸法精度が求められるタイル製造において採用されている乾式成形法の名称を示し、その概要について50字以内で簡潔に説明せよ。
- (2) 設問(1)で解答した成形方法において、成形体の粒子充填状態の観点から起こりうる問題点とその原因について150字以内で簡潔に説明せよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 鑄込成形ではスラリーが用いられる。同じ原料を用いても、原料の粒子径が異なると調製されたスラリーの諸性質が大きく異なることが知られている。その一つの理由として粒子に対する力学系の変化がある。いま、分散剤などの添加剤を含まず、球形で粒子径分布がない粉体原料が粘性係数 $\eta$ の溶媒中に一次粒子で完全分散している理想的なスラリーについて考える。この場合、粒子の平均移動速度 $V$ と粒子径 $D$ の関係は、粒子の平均二乗変位およびアインシュタイン・ストークスの式から式1で表すことができる。また、溶媒中粒子の重力沈降の終末速度 $U$ (重力、浮力、粘性抵抗力の釣合った速度)は式2で表すことができる。

$$V^2 = \frac{2kT}{3\pi\eta D} \quad \dots \text{(式1)}$$

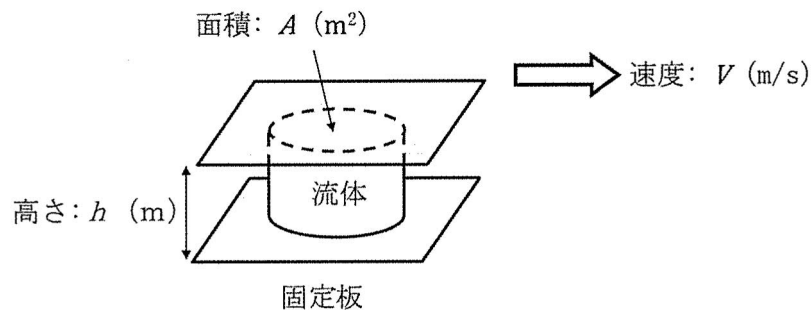
$$U = \frac{D^2(\rho - \rho_l)g}{18\eta} \quad \dots \text{(式2)}$$

粒子の密度 $\rho$ が $2.61 \text{ g/cm}^3$ 、溶媒の密度 $\rho_l$ が $1.00 \text{ g/cm}^3$ 、粘性係数 $\eta$ が $0.880 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、系の温度が $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ であるとき、粒子の運動挙動が大きく変わる臨界粒子径を求めよ。ただし、ボルツマン定数 $k$ は $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、円周率 $\pi$ は $3.14$ 、重力加速度 $g$ は $9.80 \text{ m/s}^2$ 、 $T$ は絶対温度とする。

- (2) 設問(1)で求めた臨界粒子径における原料粉体の比表面積 $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )を求めよ。
- (3) 実在系では、臨界粒子径以下であっても、沈降が容易に起きるなど粒子の運動挙動が大きく変わらないことがある。その理由を50字以内で簡潔に述べよ。

III 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) レオロジーとは物質の流動と変形を扱う科学で、流動学ともよばれる。スラリーのレオロジーは成形操作において大変重要であり、その特性は、せん断速度、せん断力、粘度などで記述される。非ニュートン性のスラリー粘度は、せん断応力により変化するので、絶対粘度と区別して見掛粘度とよばれる。下図を参考に高さ  $h$  (m)、面積  $A$  (m<sup>2</sup>)の平板に接している流体の上部を速度  $V$ (m/s)で流動させた場合の、せん断速度  $\gamma$  (1/s)、せん断応力  $\tau$  (Pa)、見掛粘度  $\eta$  (Pa・s)を定義する式をそれぞれ示せ。ただし、流体抵抗は  $F$  (N)とする。



- (2) 一般にセラミックス製造で用いられるスラリーは、せん断速度依存型のレオロジー特性をもつ。例えば、一定のせん断速度に対し見掛粘度が減少する。横軸にせん断速度(1/s)、縦軸に見掛粘度(Pa・s)をとり、ニュートン流体と対比してこの性質の特徴を図示せよ。
- (3) レオロジー特性は押出成形における栓流部(例えば、円筒状口金の軸近傍で粘性流動が生じない領域)の推定など、セラミックスの成形条件の設定に用いられることがある。口金を想定した半径  $R$ 、長さ  $L$ の円筒管を用いて降伏値  $\tau$ の可塑性物質を圧力  $p$ で押出すとき、管半径に対する栓流の範囲を中心からの距離として求めよ。ただし、管半径 10 cm、管長 40 cm、降伏値 0.1 MPa、圧力 4 MPaとして計算せよ。また、円柱状の押し出し面に加わる力と可塑性物質の抵抗力の釣り合いから、管軸からの半径距離  $r$ におけるせん断応力は  $pr/2L$ で与えられる。
- (4) 押出成形はセラミックス原料を可塑性物質に調製して使用する。この可塑性物質に求められる流動特性を横軸にせん断応力、縦軸にせん断速度とした流動曲線として図示せよ。
- (5) レオロジーの提唱者にちなみ与えられた上記流動の名称を示せ。

問題9 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(1)～(5)の文章を読み、空欄①から⑳に最も適切な数字または語を答えよ。

- (1) ある物質内で光学的性質が方向に依存するとき、その物質を光学的異方体という。光学的異方体に属する結晶には、光学的一軸性結晶と光学的二軸性結晶がある。六方晶系と①晶系、②晶系に属する結晶は一軸性であり、三斜晶系と③晶系、④晶系に属する結晶は二軸性である。
- (2) ある点(座標の原点など)に対して物体を不変に保つ⑤対称操作には、恒等操作と回転操作、鏡映操作、⑥操作がある。一方、物体を縦や横に平行移動させた後に、その物体が不変に保たれる場合の操作を⑦対称操作とよぶ。
- (3) 複数の単結晶が結合して一個体をなし、互いに特定の面または軸に関して対称にしたがう位置関係にある場合、この個体を双晶という。⑧に相当する対称面をもつとき、その面を双晶面とよび、⑨に相当する対称軸をもつとき、その軸を双晶軸とよぶ。相転移が成因の双晶(転移双晶)では、相転移の際に晶系が変化しない場合に⑩双晶が形成されることがある。双晶の関係にある二個の単結晶が平面で接する場合、その面を⑪とよぶ。
- (4) 高温で安定なピジョン輝石(空間群をヘルマン・モーガン記号で表すと $C2/c$ である)を、その安定温度から冷却すると、より低温で安定なピジョン輝石(空間群 $P2_1/c$ )への相転移が起こることがある。これらの高温相と低温相の点群は、ヘルマン・モーガン記号で表すと⑫であり、相転移に際して変化しない。しかし、単位胞中の格子点の数は⑬から1へ減少する。そのため高温相から低温相へ転移したピジョン輝石の結晶内部には⑭区域が形成されることがある。
- (5) 酸化アルミニウム(空間群 $R\bar{3}c$ )の晶系は⑮であり、ブラベー格子は⑯体である。単位格子は⑯体格子だけでなく、⑰格子を採用することがある。この⑰格子では、格子定数の近似値は $a = 0.48 \text{ nm}$ 、 $c = 1.30 \text{ nm}$ である。一般に⑰格子の格子面は、 $a_1$ 軸と $a_2$ 軸、 $c$ 軸に $a_3$ 軸を加えた4軸に対する⑱指数( $hki\bar{l}$ )を用いて表すことがある。ここで $a_1$ 軸と $a_2$ 軸、 $a_3$ 軸は同一平面上にあり、互いに⑲度で交差する。さらに $h$ と $k$ 、 $i$ の間には $h + k + i = \text{⑳}$ の関係がある。

II 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 下記の図1はある点群の同価位置の場所を表す。この点群の対称要素の配置(図2)を解答用紙に完成せよ。また、この点群のヘルマン・モーガン記号を記せ。

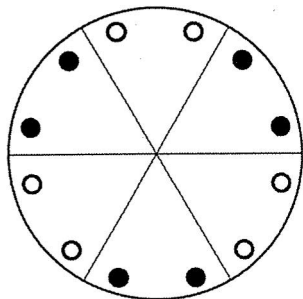


図1 同価点の配置

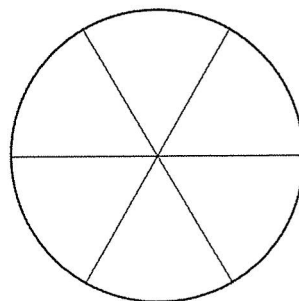


図2 対称要素の配置

(2) 下記の図3は空間群  $P2_1/c$  の同価位置の場所を表し、図4は同じ空間群の対称要素の配置を表す。図3と図4にそれぞれ同価位置と対称要素を追記して、これらの図を解答用紙に完成せよ。

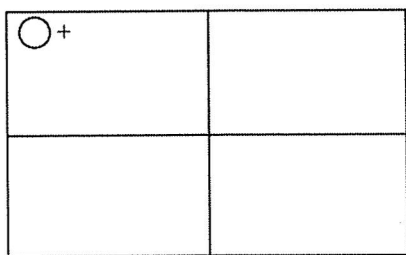


図3 同価点の配置

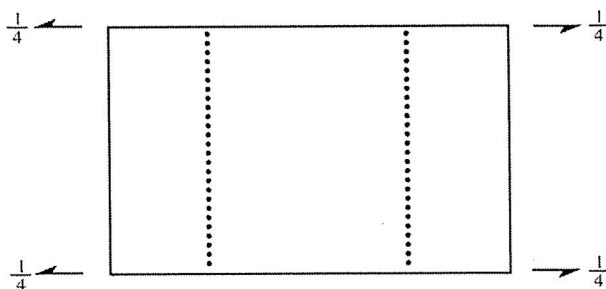


図4 対称要素の配置

(3) 空間群  $P2_1/c$  の単位格子内には複数の同価位置が存在する。そのうちの 하나가  $(x, y, z)$  であるとき、他の同価位置の座標を全て記せ。

(4) 結晶の X 線回折に関する構造因子  $F$  は、単位胞の各原子から散乱される X 線の振幅と位相を表す量で、次の式で定義される。

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

$n$  は独立な原子、 $f_n$  は  $n$  の原子散乱因子、 $(x_n, y_n, z_n)$  は  $n$  の単位胞内の座標、 $h, k, l$  は回折面指数を表す。塩化セシウム結晶の Cs 原子の単位胞内の座標の 하나가  $(0, 0, 0)$  で表されるとき、塩化セシウム結晶の構造因子を表す式を求めよ。また、特定の  $hkl$  反射の強度が規則的に 0 になる現象に着目して、回折面指数と回折強度の関係について説明せよ。ただし、Cs と Cl の原子散乱因子をそれぞれ  $f_{Cs}$  と  $f_{Cl}$  で表す。

問題 10 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)～(2)の問いについて答えよ。

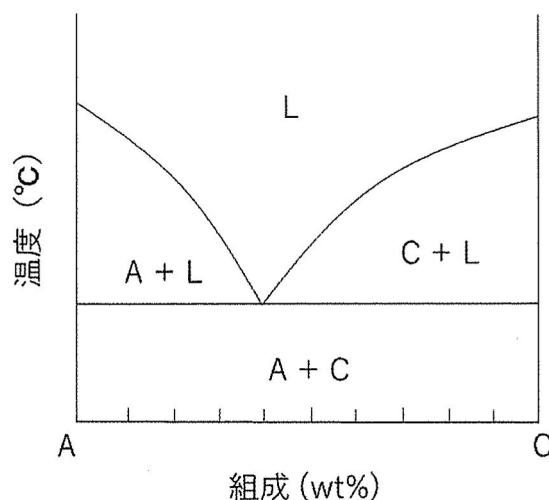
- (1) 相平衡状態図(相図)における「相」とは、物理的性質および化学的性質が均一であり、周辺に境界面を持つことによって他の部分から機械的に分離できる場合の、その部分のことをいう。シリカ( $\text{SiO}_2$ )の場合、転移によって生ずる多形は別の相として扱うかどうかを、多形の鉱物名称を述べつつ40字程度で答えなさい。
- (2) ある二成分系の相図をみて、その相図中にある化合物の合成を試みたいと考えた。その二成分を目的化合物の化学量論比に混合し、反応が十分に起こる温度まで加熱したところ、結果的には目的化合物以外に未反応の出発原料が残ってしまった。この実験結果と相図が一致しなかった理由について30字程度で答えなさい。

II 次の文章を読み、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

相平衡状態図(相図)は、その読み方を知っていれば、逆に与えられた情報から、相図の概略図を描くことも可能である。その場合、完全な相図を求めないことを条件とする。以下に掲げた①から⑤までの情報から、三成分系の相図の概略図を完成させたい。

- ① この三成分系相平衡状態図の三成分はA, B, Cである。
- ② この三成分系には、成分Bと成分Cからなる $B : C = 70 : 30$  (wt%)の組成の化合物Dがただ一つだけ存在する。
- ③ 成分Aの初晶領域と成分Bの初晶領域の、辺AB上での境界点は $A : B = 45 : 55$  (wt%)である。
- ④ 成分Aと成分Cの初晶領域の、辺AC上での境界点は $A : C = 60 : 40$  (wt%)である。
- ⑤ 辺BC上には、初晶領域Bと初晶領域Dとの境界点が存在し、辺BC上の位置であるためそれは $B : C = 60 : 40$  (wt%)の位置である。
- ⑥ さらに辺BC上には、初晶領域Dと初晶領域Cとの境界点が存在し、辺BC上の位置であるためそれは $B : C = 30 : 70$  (wt%)の位置である。
- ⑦ 初晶領域A, 初晶領域B, 初晶領域Dの交点、相図上この場合共融点であるが、その位置は $A : B : C = 35 : 40 : 25$  (wt%)である。
- ⑧ 初晶領域A, 初晶領域C, 初晶領域Dの交点、相図上この場合共融点であるが、その位置は $A : B : C = 40 : 20 : 40$  (wt%)である。

- (1) この三成分系の相図の概略図を描きなさい。三角形は正三角形を基本とし、底辺を水平に、その場合の頂点を成分A、頂点から反時計回りに成分B、Cとおく。各初晶領域の境界線は直線で描くことにする。相図の三角形の各頂点成分の融点が最も温度が高く、相図の中心内部ほど低温である一般的な相図の状態を満足している以外に細かい温度条件は無視する。初晶も領域毎に記入すること。
- (2) 設問(1)の相図に、アルケマイド線をすべて書き入れなさい。ただし三角形の線分(辺)に平行にアルケマイド線を引く場合、二重線に見えるように強調して描きなさい。新たに相図を描いてそこへ記入してもよい。
- (3) 本来、三成分系の相図は立体図形である。よって、紙面に描かれた相図中のある成分間の直線で切った断面を、擬似二成分系の相図として描き出すことができる。例えば、設問(1)で描いた三成分系の相図の辺ACで切った擬似二成分系の相図が以下のようなことを参考に、辺BCで切った場合の擬似二成分系の相図を描け。ただし、各成分の融点、共融点温度などの温度は指定しない。液相線の曲率も適当で良い。概略図(領域毎に析出相を記入)が描けていればよいこととする。ただし組成比と温度を下げた場合の析出相の関係には注意すること。



- (4) 完成した(3)の擬似二成分系の相図において化合物Dが、昇温する過程で生じる反応の名称を答えよ。
- (5) 描いた設問(1)の三成分系の相図で、組成物X; A : B : C = 10 : 60 : 30 (wt%)を冷却していった場合の析出平衡相の変化を、液相(L)から最終的な析出平衡相まで、「液相(L) → A → B → C (最終)」のように記しなさい。ただし析出平衡相は一相とは限らない。また数も例示どおりとは限らない。