

博士論文

糊薬の発色に及ぼす融剤および遷移金属の効果

東京藝術大学大学院 美術研究科  
文化財保存学専攻 保存科学研究領域  
美術工芸材料学

猪狩美貴

## 【博士論文目次】

### 釉薬の発色に及ぼす融剤および遷移金属の効果

第1章 序論.....	3
1.1 緒言.....	3
1.2 これまでの研究.....	4
1.3 本論文の目的.....	5
1.4 本論文の概要.....	5
第2章 実験方法.....	6
2.1 試料の原料・混合比・名称.....	6
2.2 試料の作製方法.....	7
2.3 分析方法.....	8
第3章 試料の色彩.....	9
3.1 緒言.....	9
3.2 分光反射率および色差.....	10
3.3 結言.....	12
第4章 試料の組成および形態.....	13
4.1 緒言.....	13
4.2 結果と考察.....	14
4.2.1 組成分析.....	14
4.2.2 光学顕微鏡像.....	15
4.2.3 X線回折プロファイルおよび元素マッピング像.....	18
4.3 結言.....	21
第5章 鉄釉における鉄のエネルギーおよび微細構造.....	22
5.1 緒言.....	22
5.2 結果と考察.....	23
5.2.1 X線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトル.....	23
5.2.2 走査型透過電子顕微鏡(STEM)像および元素マッピング像.....	25
5.3 結言.....	26

第 6 章 総括.....	27
6.1 研究の目的 .....	27
6.2 研究の結果 .....	27
6.3 保存科学的意義.....	28
6.4 今後の展望 .....	29
参考文献 .....	31
研究業績 .....	33
謝辞.....	34
付録.....	35
1. その他試料の外観像 .....	35
2. CIE LAB(1976)表色系における色 ( $L^*a^*b^*$ 値).....	37
3. 分光反射スペクトルおよび CIE LAB(1976)表色系における色度座標.....	41
4. 組成分析.....	49
5. 光学顕微鏡像 .....	51
6. X 線回折プロファイル .....	53
7. XANES スペクトル.....	67

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

釉薬は陶磁器の表面を覆うガラス質材料で、様々な色や質感によって装飾性を高め、耐水性などの機能性や、機械的強度を向上させる役割を担っている。日本や中国などでは、無釉の土器を薪窯で焼成する際に、木の灰が付着して自然の釉となり、これが後に灰釉として発展したと言われる<sup>1)</sup>。現在では灰釉から発展し、木灰に含まれるカルシウム成分を石灰石( $\text{CaCO}_3$ )に置き換えた石灰釉が、基本の釉薬として広く親しまれている<sup>1,2)</sup>。

陶磁器の制作および研究は、1850年代頃から H.ゼーゲル(1839-1893, Hermann August Seger)やその周辺の科学者による科学分析が行われるまで、経験的な手法に基づき行われてきた<sup>3)</sup>。ゼーゲルは化学組成による釉薬の混合比を示すゼーゲル式や、ゼーゲルコーンという高温測定用具を考案し、科学的な陶芸技術および研究の基礎を成した。これらの技術は陶磁器の輸出が盛んに行われた明治期、G.ワグネル(1831-1892, Gottfried Wagener)によって日本にもたらされた<sup>4)</sup>。それ以降、口伝や徒弟制度などによる技術の継承だけでなく、科学的な手法に基づく釉薬作りが行われるようになる。また、それに伴い様々な外国産の原料が使用される様になった<sup>5)</sup>。

現在日本の釉薬には、伝統的な灰釉と、ゼーゲル式に準拠した釉薬が混在している。これらはいずれもガラス質、融剤および着色剤から構成される。ガラス質の基礎となるのは長石や陶石で、その主成分はシリカ( $\text{SiO}_2$ )とアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )である。 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成は釉薬の色彩や、透明釉、乳濁釉、マット釉、結晶釉などに表される釉薬の性状に大きく影響する。伝統的な灰釉は、長石または陶石と天然灰の二成分系、あるいは二種類の灰を使用した三成分系の釉薬である<sup>2)</sup>。天然灰には、シリカやアルミナを始めとし、ナトリウムやカリウム、カルシウムなどが豊富に含まれるため、灰釉はその優れた特性を利用して作製される。一方、ゼーゲル式を用いた作製手法では、より詳細に混合比が設定される。 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成は、アルミナに富むカオリン( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )や、珪石( $\text{SiO}_2$ )を加えて調製する。標準とされる石灰釉は、長石、石灰石、カオリンおよび珪石の四成分を基本としている<sup>2)</sup>。融剤としては石灰石の他に、タルクやドロマイトなどの天然原料、そして炭酸バリウムなどの試薬が用いられる。また、着色剤としては遷移金属である酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を用いることが多く、飴釉、伊羅保釉、黄瀬戸釉など、様々な鉄釉が使用されている。融剤や着色剤は複数使用されることも多いため、ゼーゲル式を用いた釉薬は、少ないもので三成分系、多いものでは七成分系以上にもなる<sup>1,2,6)</sup>。現在、これらのゼーゲル式を用いた釉薬は、陶芸作品を制作する上で欠かせないものとなっている。しかしながら、その発色機構については未だ不明な点が多い。

## 1.2 これまでの研究

釉薬の発色に関する科学的手法を用いた研究は、明治期に始まったゼーゲル式による釉薬の作製である。日本においてこの手法は、東京工業学校窯業科(現：東京工業大学)や、各地の陶芸産地を中心としてワグネルにより広められた<sup>7)</sup>。ワグネルが来日後、最初に指導した佐賀の有田町では、石灰釉やコバルト顔料に関する研究が行われた。その後、ワグネルが教鞭を執った東京工業学校窯業科では、様々な色釉の研究が行われた。同校窯業科に50年以上務めた宮川愛太郎は、著書『陶磁器釉薬』<sup>6)</sup>の中で、数多くの調合例を紹介している。

ワグネルの教え子達が所長を務めた京都市立陶磁器試験所でもまた、釉薬の着色について研究が行われた<sup>5)</sup>。また、京都市立陶磁器試験所の流れを受け継ぐ国立陶磁器試験所および名古屋工業技術試験所(現：名古屋工業研究所)では、加藤悦三を中心として、釉薬や胎土、あるいは原料などに関する研究が行われた。加藤は著書『釉調合の基本』<sup>2)</sup>で、ゼーゲル式および性状図を用いて数多くの研究結果を紹介している。加藤と共に研究を行っていた高嶋廣夫は特に科学分析の分野で協力し、後に出版した『陶磁器釉の科学』<sup>1)</sup>では、電子顕微鏡やX線回折による分析結果および分光反射率の測定結果を報告している。加藤と高嶋は鉄釉に関する論文<sup>8)</sup>を発表しており、これが日本における科学的根拠に基づいた釉薬の発色機構に関する研究として、初期のものであると思われる。現在、名古屋工業研究所では、国立試験所時代から蓄積された膨大な数の試験片が所蔵されており、杉山豊彦らは25000件に及ぶこれらの試験片をデータベース化した<sup>9,10)</sup>。

以上の様に、明治期の輸出産業の隆盛に伴い、日本では新規釉薬の開発に関する試験が数多く繰り返された。また、加藤らが行った研究を始め、鉄釉の発色機構に関してはいくつかの科学的な知見に基づく研究が為されている<sup>11,12,13,14)</sup>。しかしながら、輸出産業が衰退し、代わってエレクトロニクスなどの先端技術が求められる様になると、研究の軸はファインセラミックスへと移行する。また、その後日本を含む様々な国において注目されているのは、金属やガラスなどの廃棄物を釉薬の材料として再利用する研究である<sup>15,16)</sup>。この様に、時代背景と共に求められる研究内容は大きく異なり、陶磁器および釉薬に関する科学的な知見および分析に基づく研究が為される機会は、限られたものとなっていく。

こうした中、鉄や銅の酸化物を着色剤とした釉薬に関する研究は一部の研究機関において続けられ、近年佐賀や長崎では、鉄釉や辰砂釉(銅釉の還元焼成による釉薬)についての研究結果が<sup>17,18,19,20,21)</sup>が報告された。また、国外に目を向ければ、中国においても、現在鉄釉や辰砂釉に関する研究が盛んに行われており<sup>22,23,24)</sup>、透過型電子顕微鏡による観察やX線吸収微細構造の解析など、高度な分析手法が用いられている。しかしながら、鉄や銅以外の遷移金属の酸化物を着色剤とする釉薬についての研究は、ほとんど為されていない<sup>注1)</sup>。

---

注1 鉄と銅の酸化物以外の着色剤を用いた釉薬の研究としては、次が挙げられる。  
杉山豊彦, 有賀正文, 鈴木憲司, 石灰釉における酸化クロムの発色と釉組成の関係,  
日本セラミックス協会学術論文誌, 108巻, 1257号, 2000, pp.498-503

釉薬と組成に近いガラスの分野では、早い時期から発色に関する体系的な研究<sup>25,26,27)</sup>が、国内外において為されている。ガラスの着色については、計算によりある程度推定できることに加え、水溶液の着色理論の類推が、その着色機構の解明に役立っている。ガラスと水溶液では、着色剤の酸化還元による影響、イオンの配位数、電子間距離および分極性等に類似性が見られ、これらの理論が応用されている。また、ガラスは非晶質固体であり、不規則な原子配列を成している。この原子の網目を形成する N.W.F. (Network former/網目形成イオン) と、その網目の間に入り込む N.W.M. (Network modifier/網目修飾イオン) との関係が、ガラスの発色および性状に強く影響すると考えられ、詳細な研究が為されている<sup>25)</sup>。陶磁器の分野でも、これらの理論が広く応用できると考えられているが、その比較検討もあまり進んでいないのが現状である。

### 1.3 本論文の目的

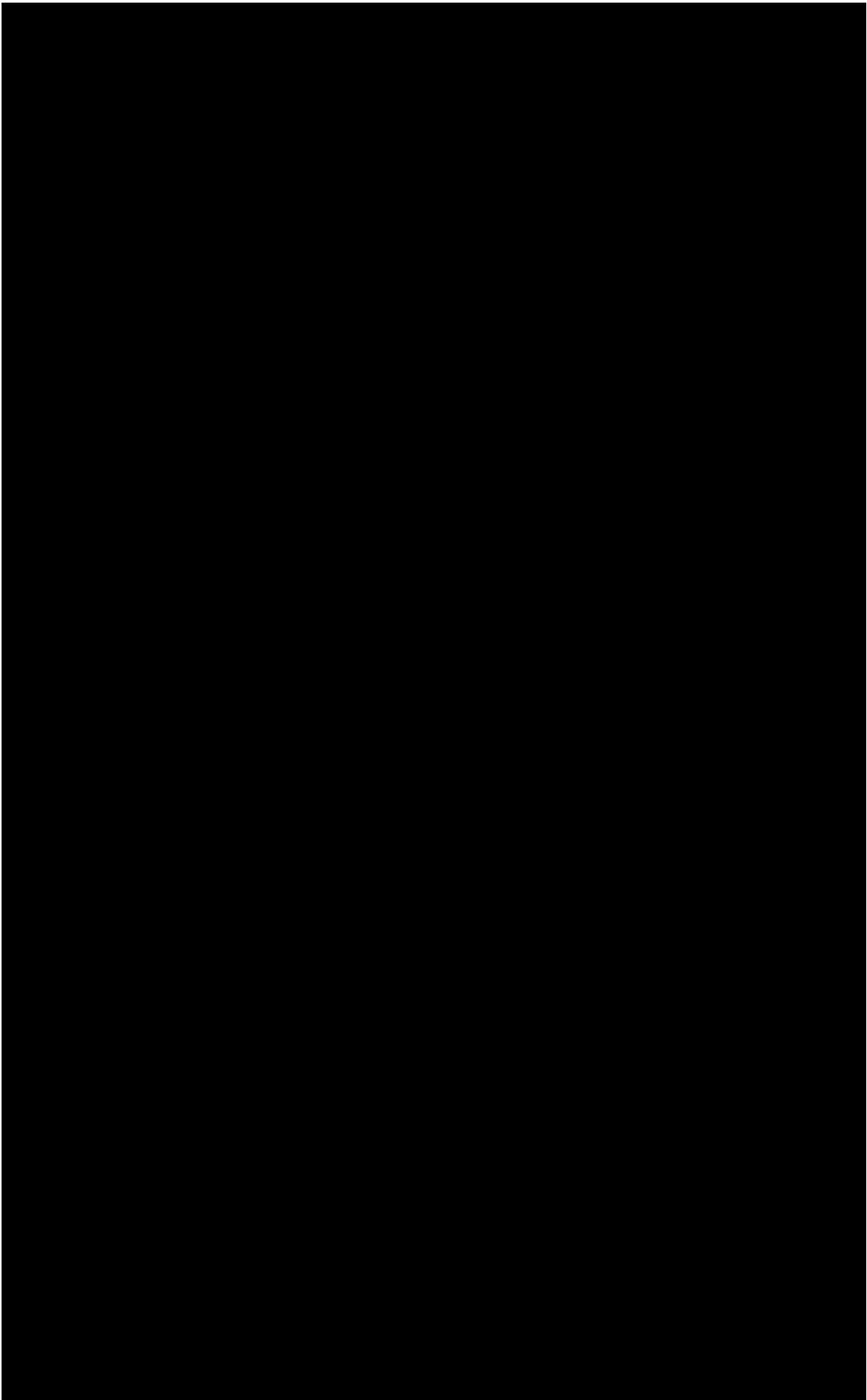
ガラス質の着色は、遷移金属イオン、非金属元素のイオンあるいは金属元素のコロイド状粒子による3種類に大別できる<sup>注2)</sup>。着色剤として最も重要な遷移金属イオンによる色彩は、遷移金属とガラス質との間の結合により発色し、主に遷移金属の価数や配位構造に関係するとされる。しかしながら、釉薬の発色機構についての基礎研究は少なく、未だ不明な点が多い。研究の進行を遅らせている要因としては、前述の時代背景もさることながら、胎土による影響や、釉薬の持つ構造の複雑さが挙げられる。本研究の目的は、これらの課題を一つ一つクリアにし、釉薬の発色に及ぼす融剤や遷移金属の基本的な性質を明らかにすることである。

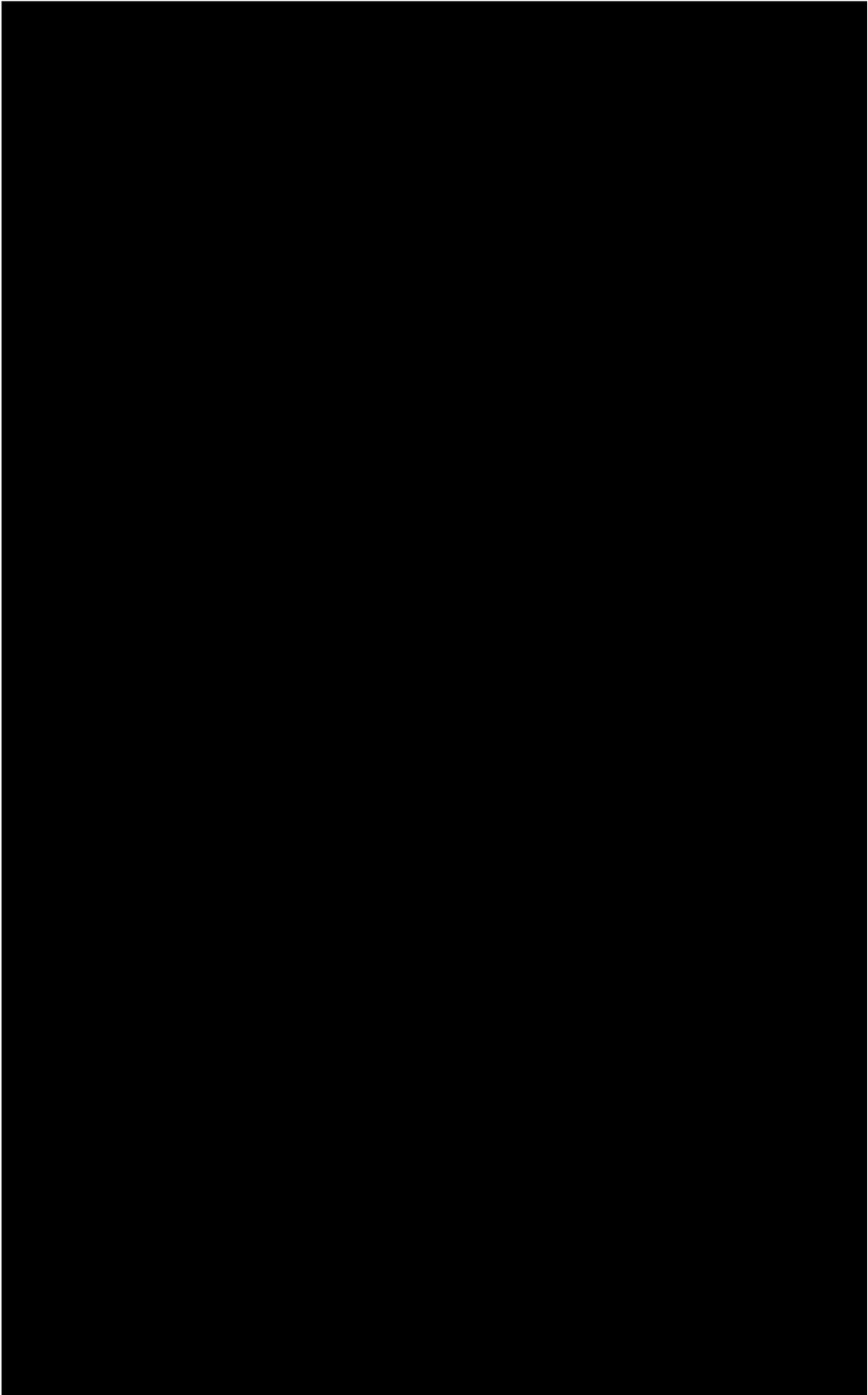
### 1.4 本論文の概要

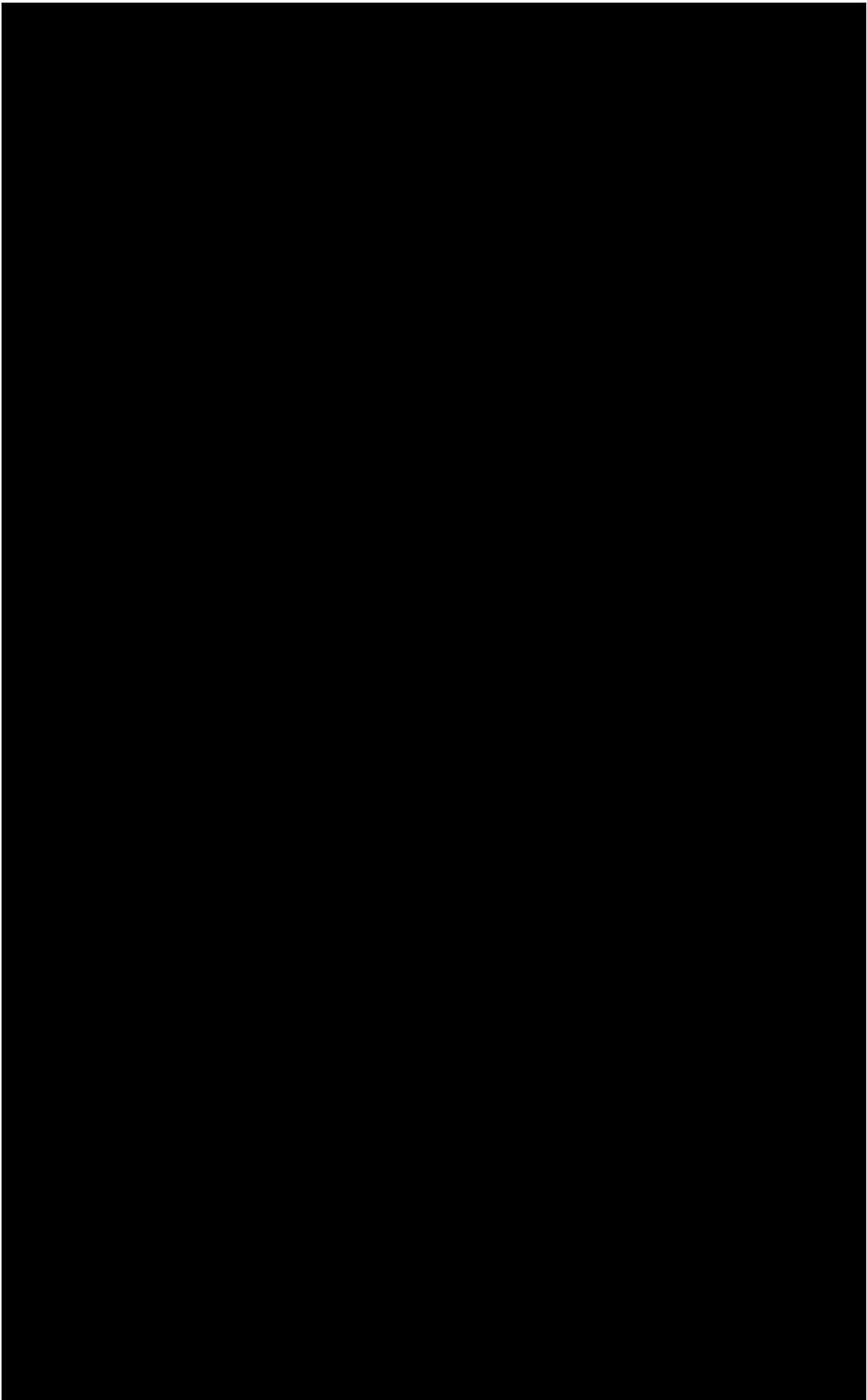
第1章では、わが国で使用されている釉薬や、釉薬に関するこれまでの研究、そして本論文の目的について記した。第2章では、試料の作製方法および分析方法について報告する。研究に際しては、一般的な10種類の融剤および6種類の着色剤を用いて試料を作製し、各種分析を行った。本論文では、作製した試料の中から、着色剤として特に重要な酸化鉄を使用し、融剤としてアルカリ土類金属を用いた3種類の鉄釉の分析結果について報告する。試料は色彩、組成、形態、鉄釉における鉄のエネルギーおよび微細構造について分析した。第3章から第5章では、試料の分析結果および考察を報告する。第6章では総括として、本研究の目的、研究の結果、保存科学的意義および今後の展望について記述した。また、付録として酸化鉄以外の着色剤を用いた試料の分析結果を記載した。

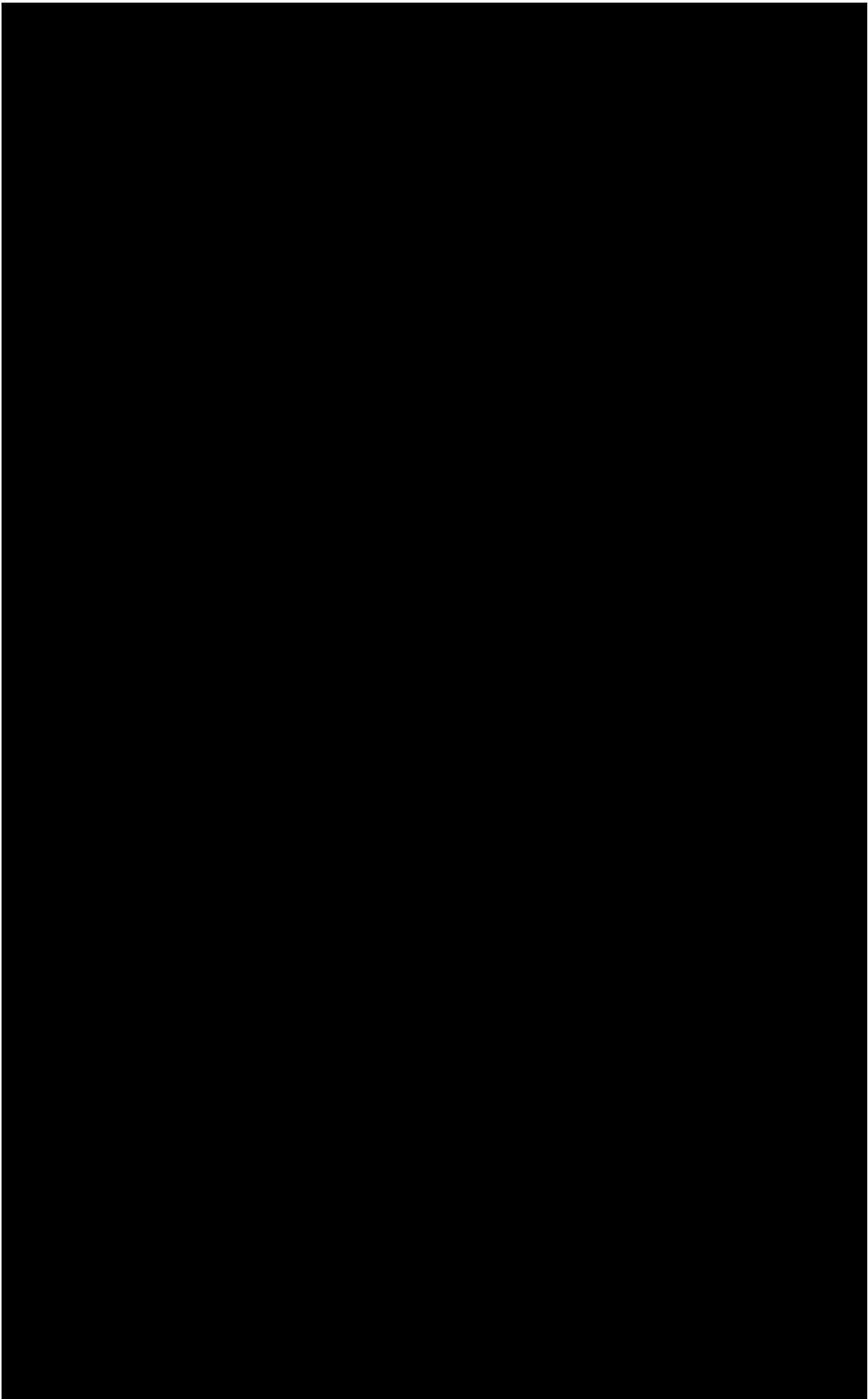
---

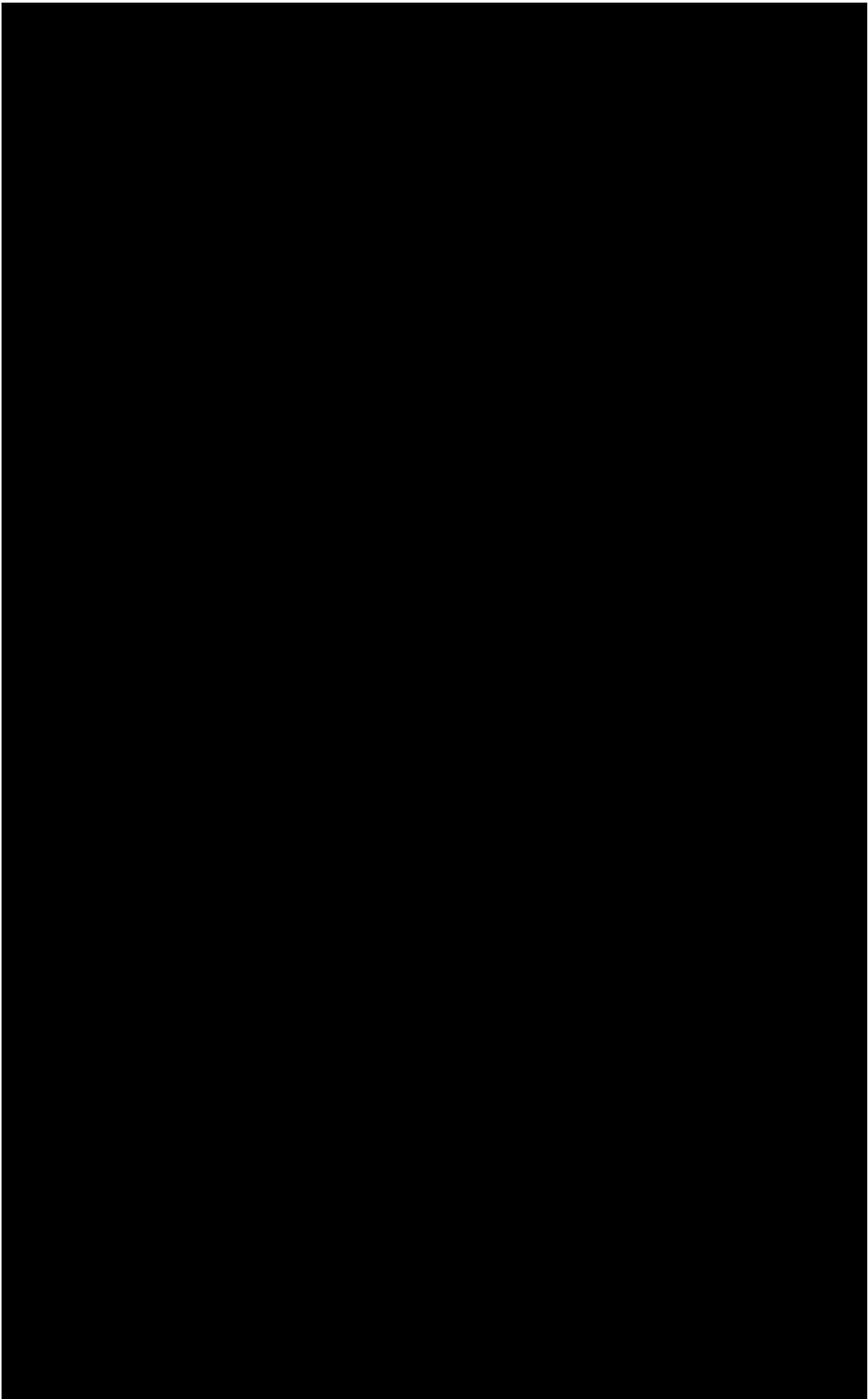
<sup>注2)</sup> 非金属元素のイオンで着色に関係するものとしては、硫黄や硫化カドミウム、セレンなどがある。また、金属元素のコロイド状粒子による着色としては、金や銀、銅のコロイドによるものが知られている。

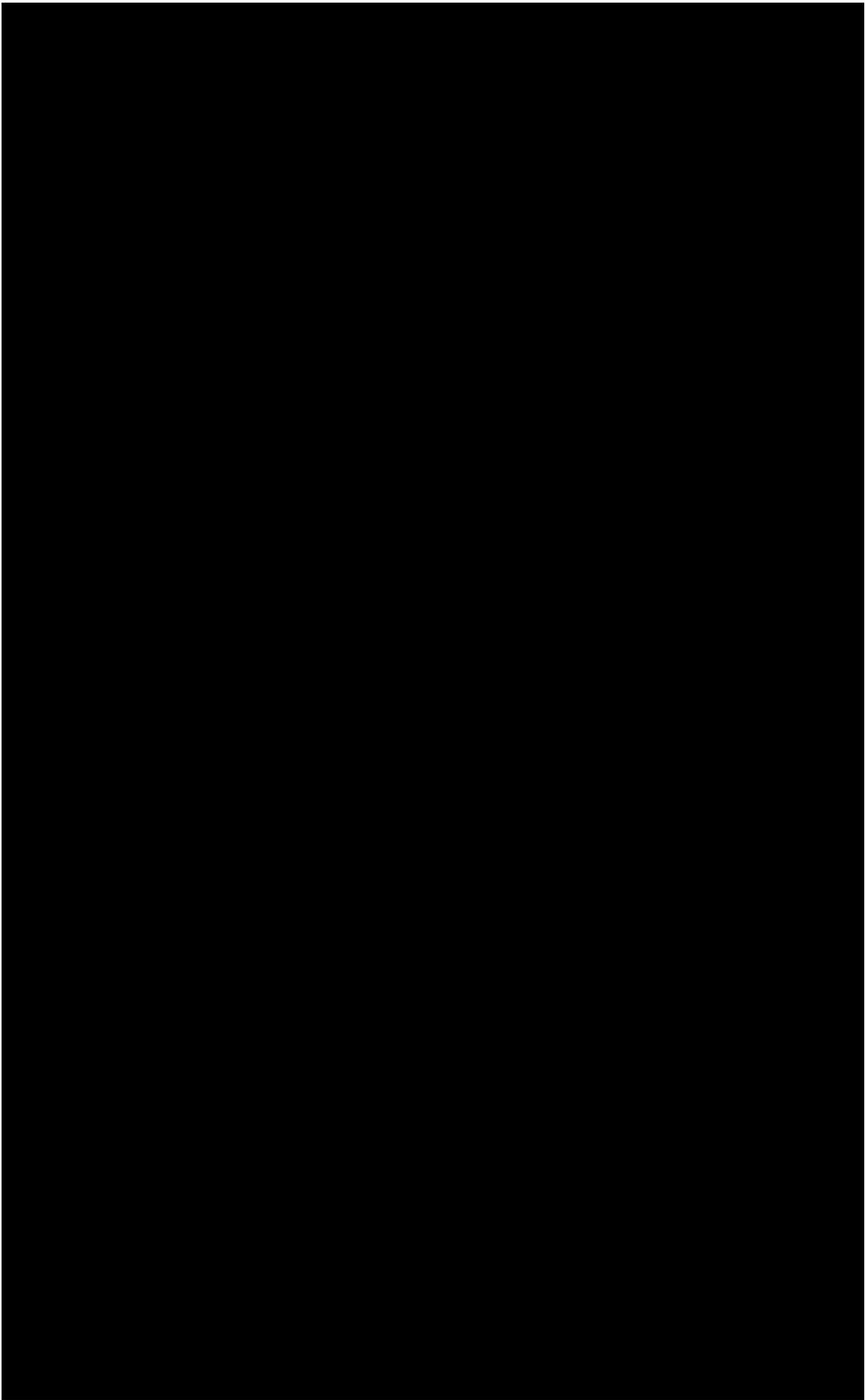


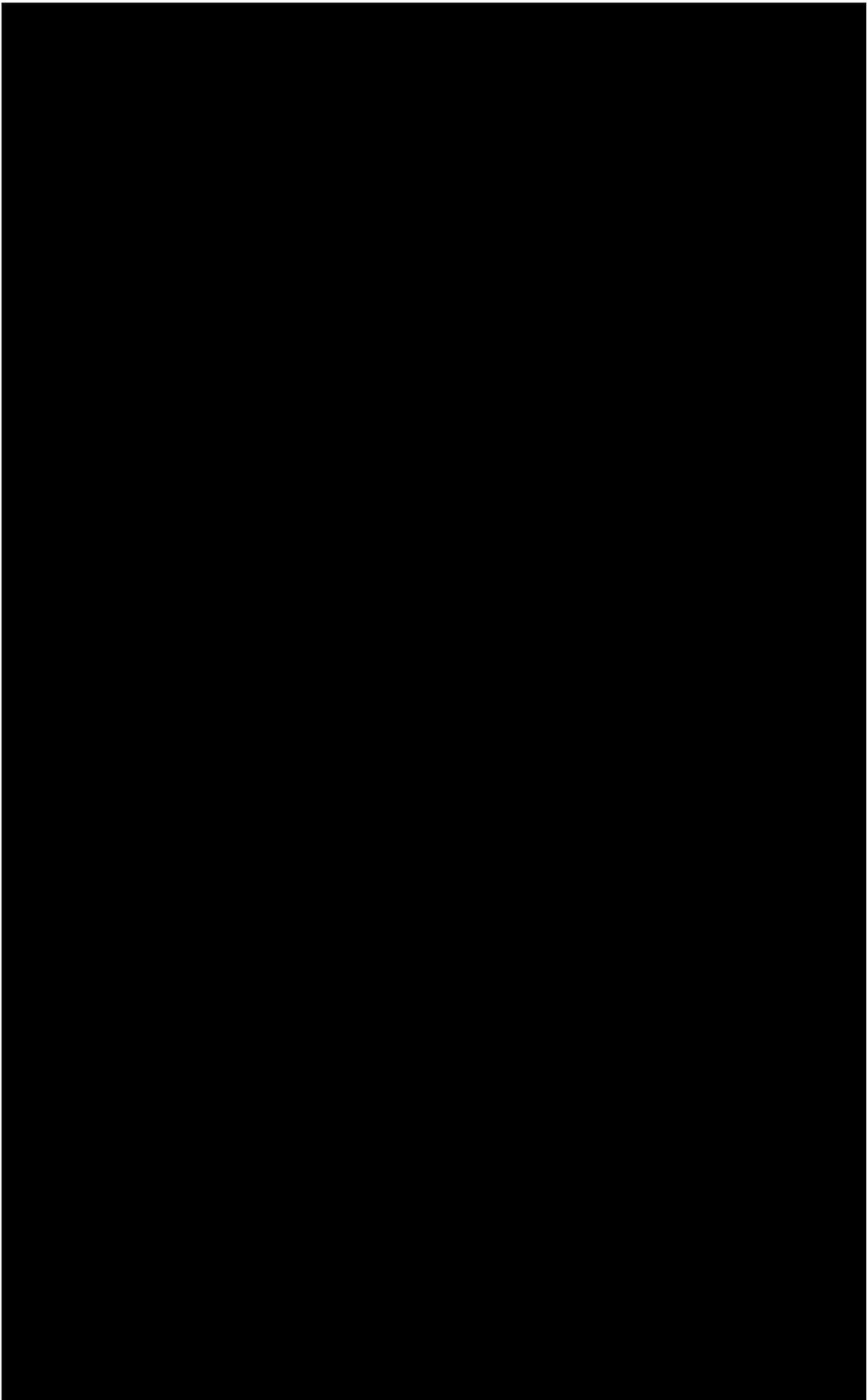


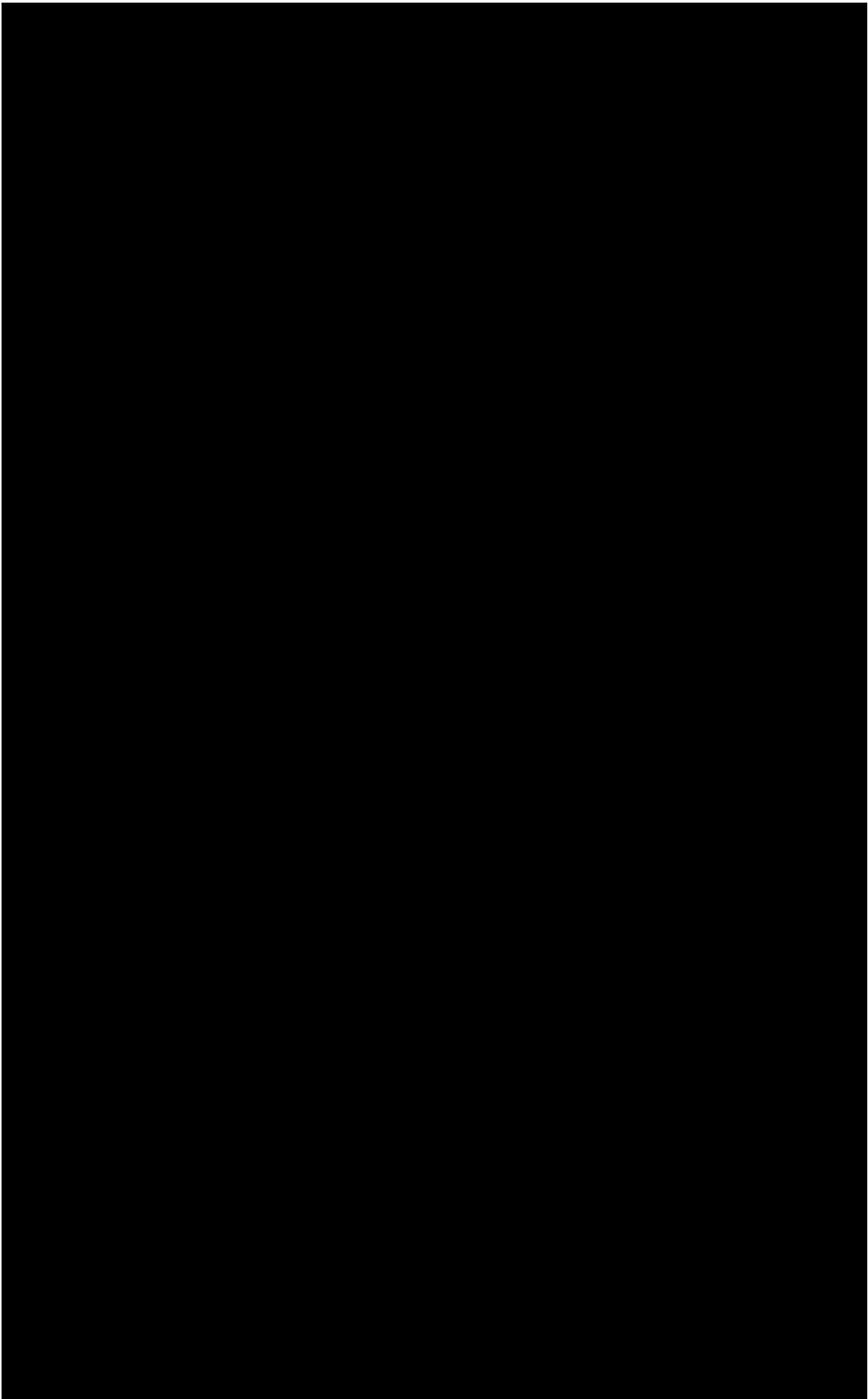


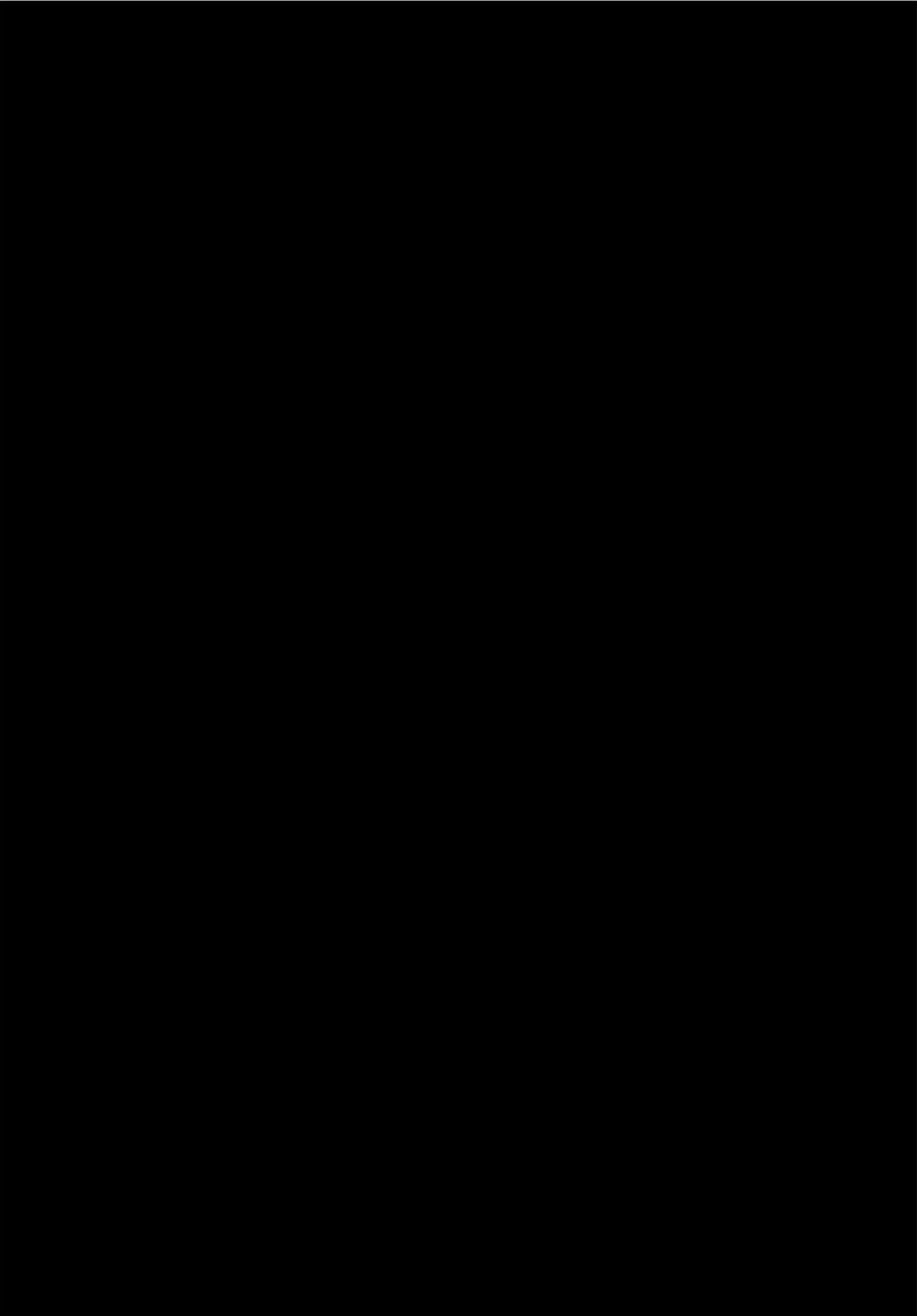


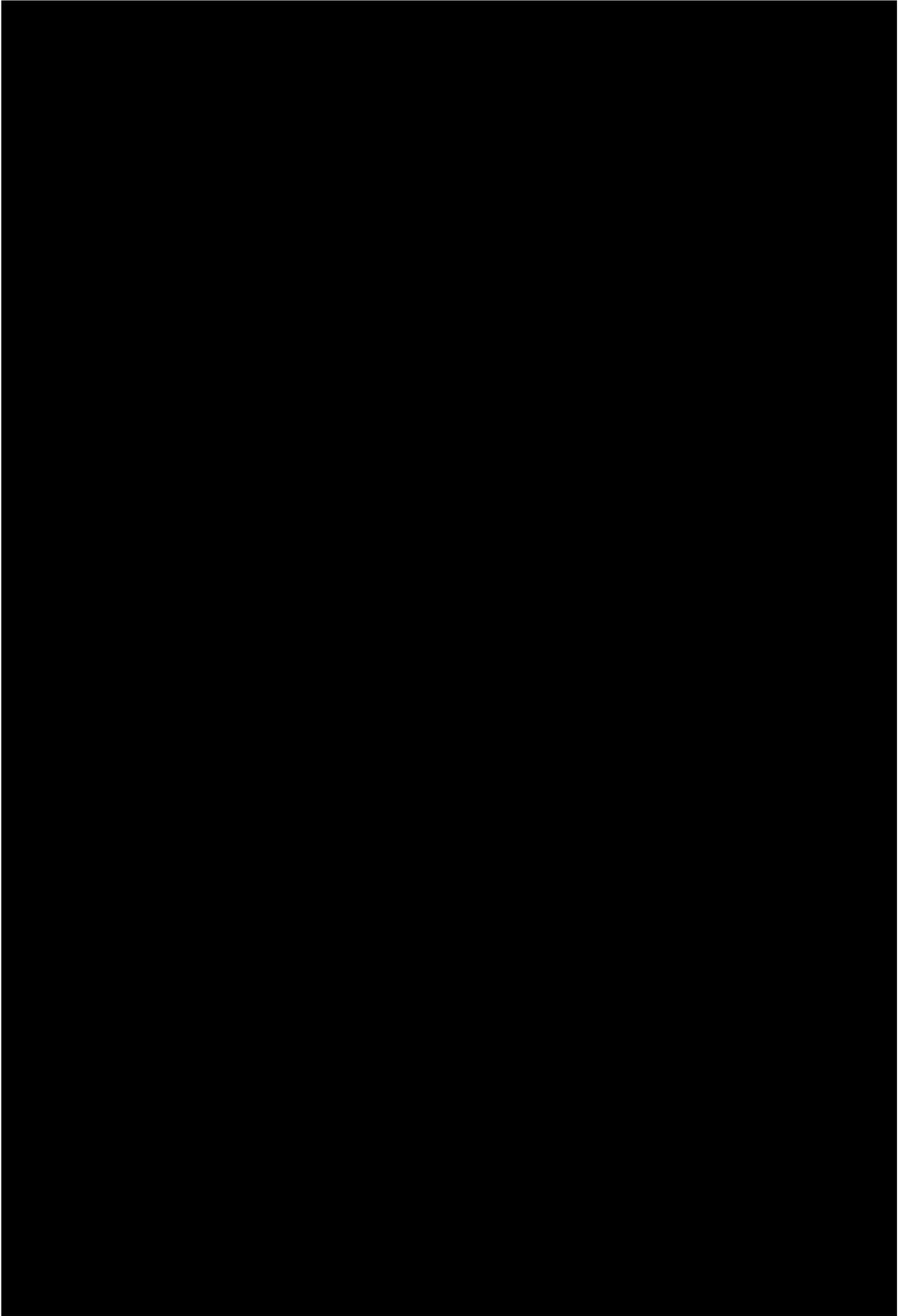


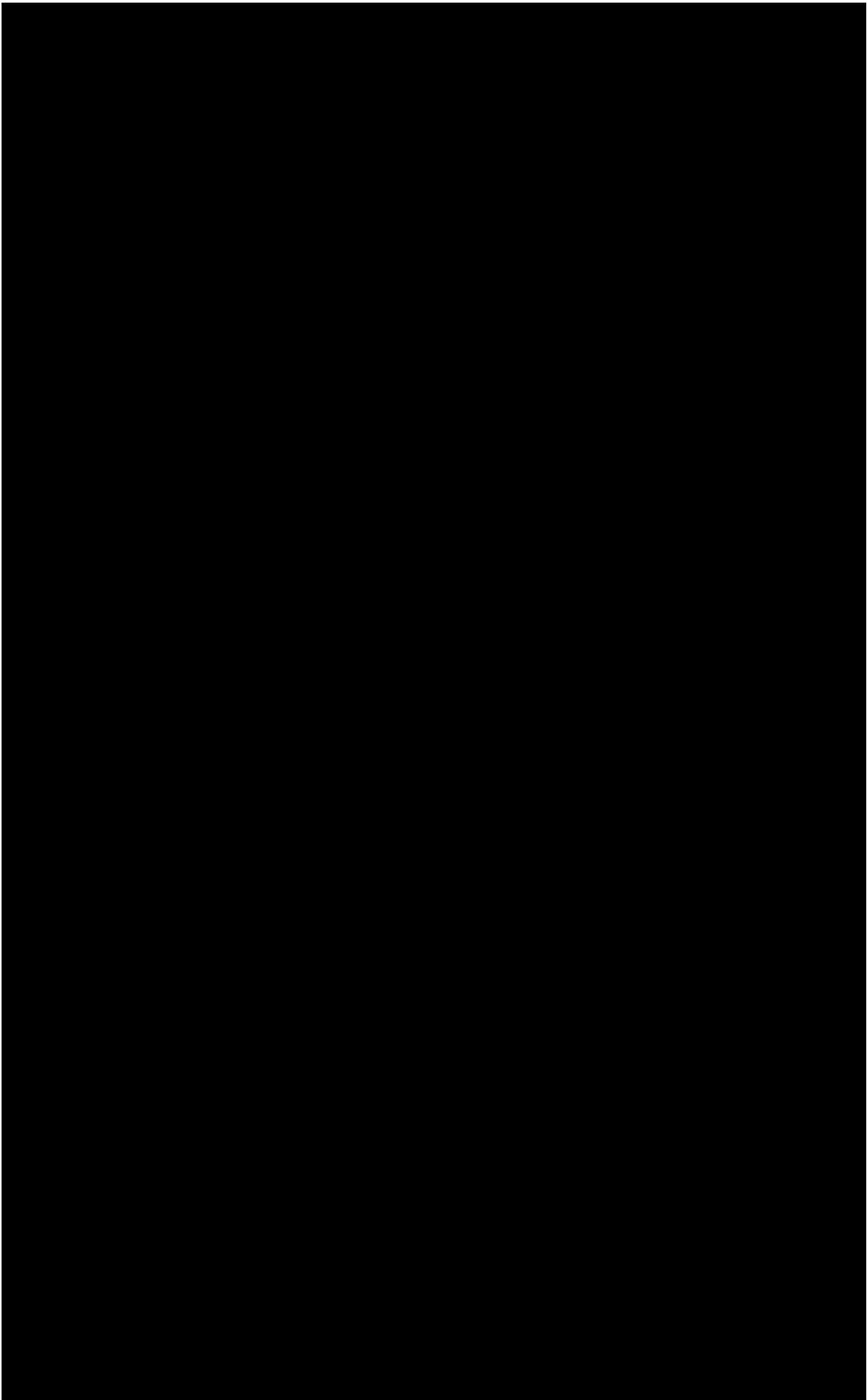


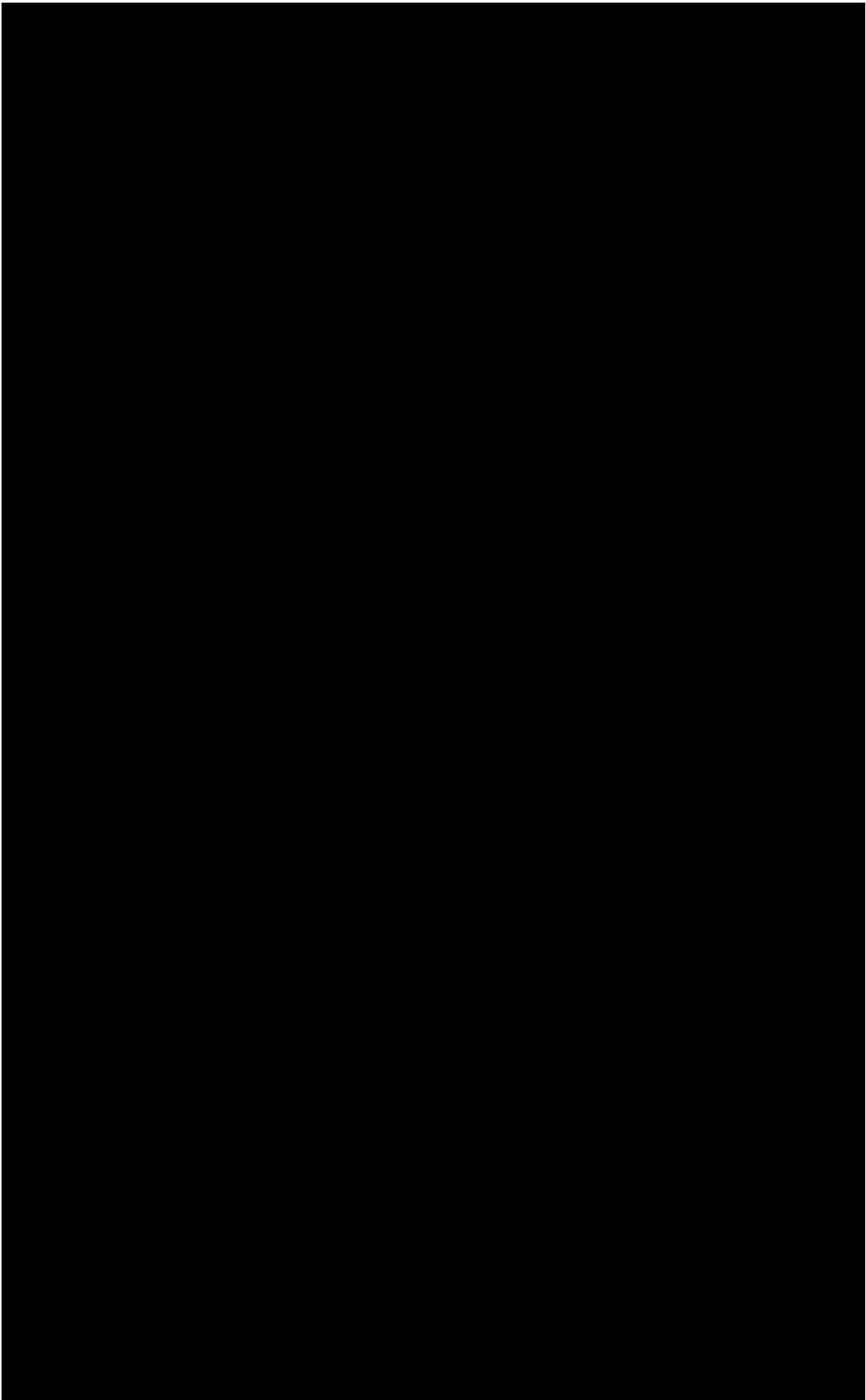


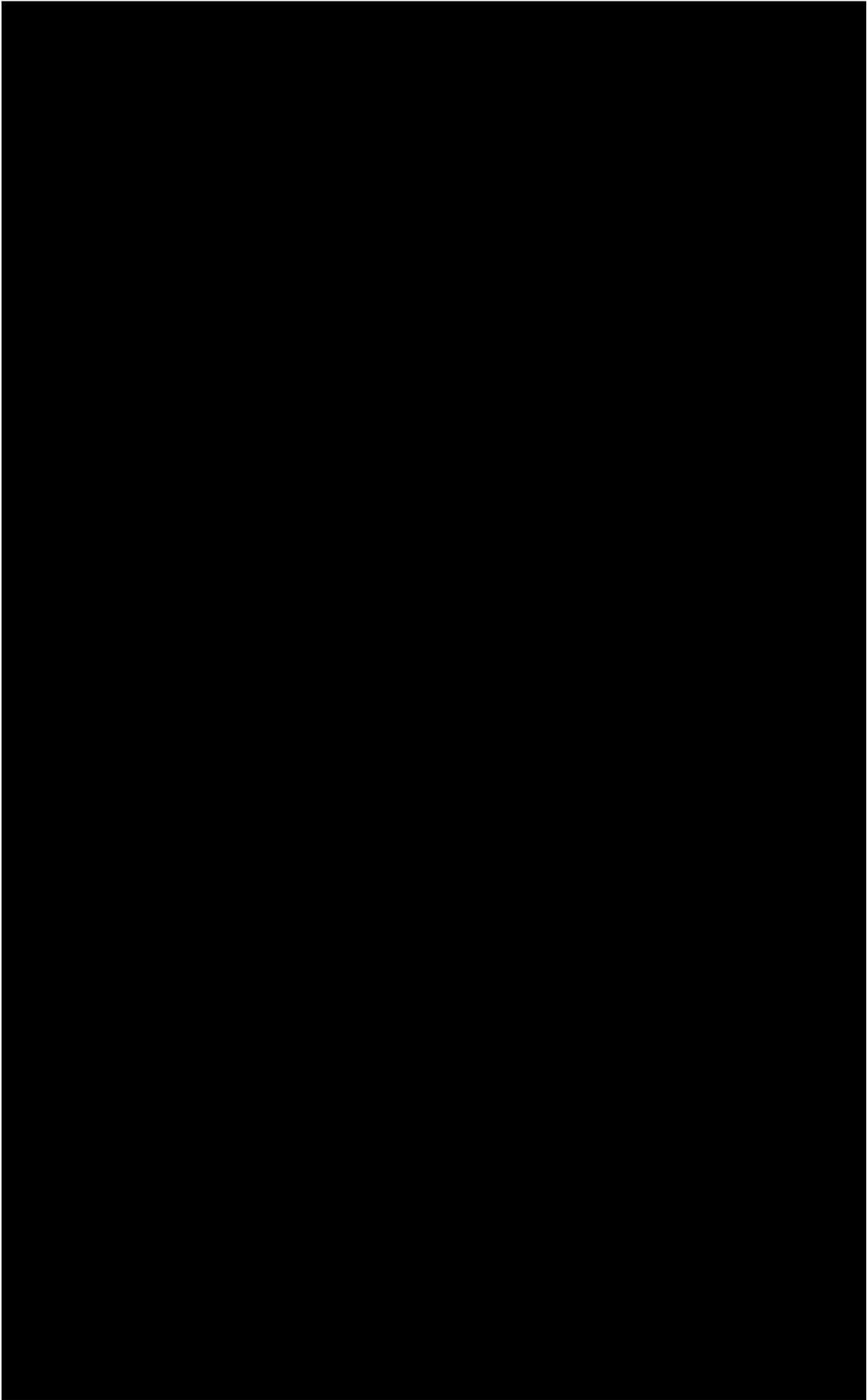


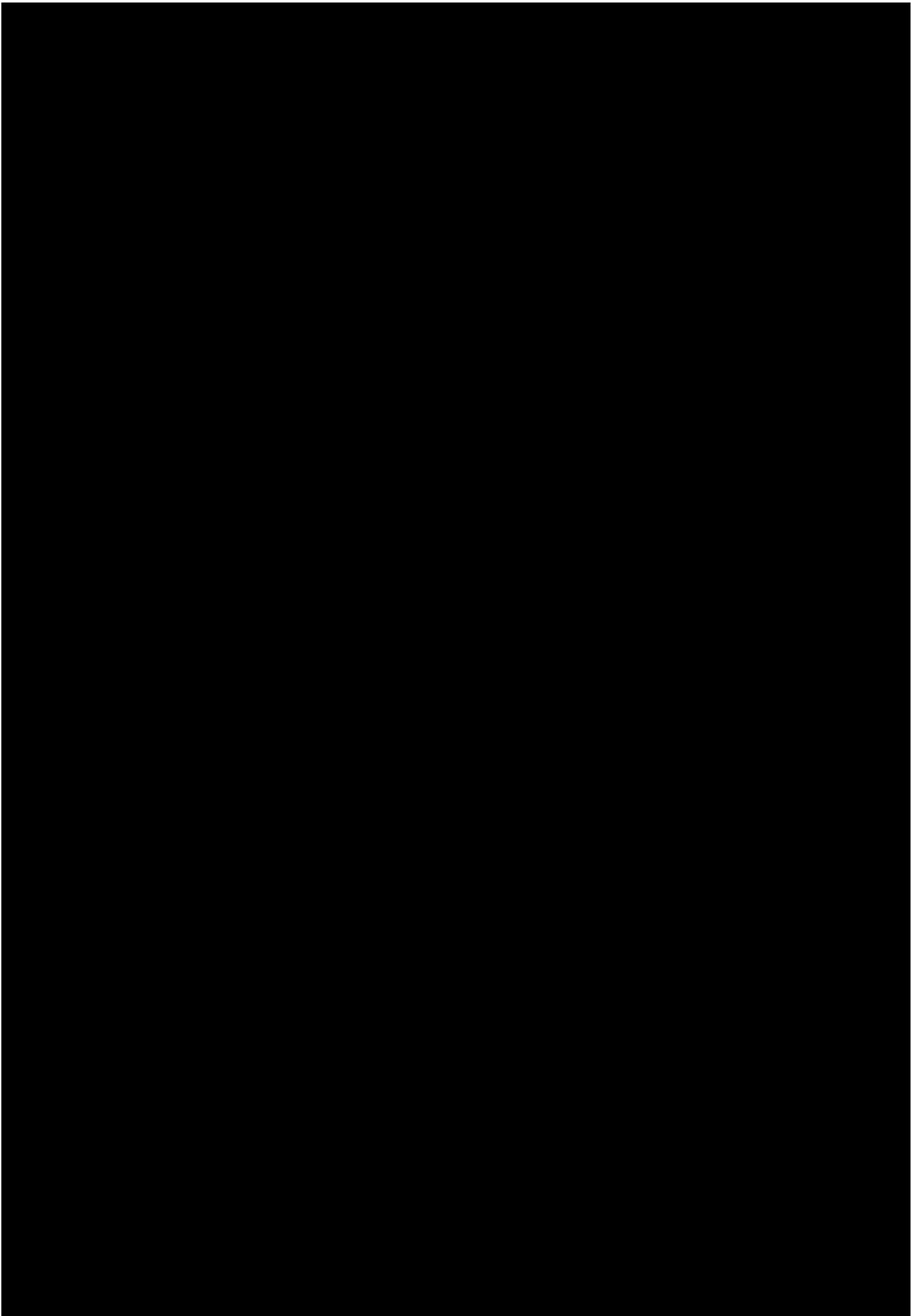


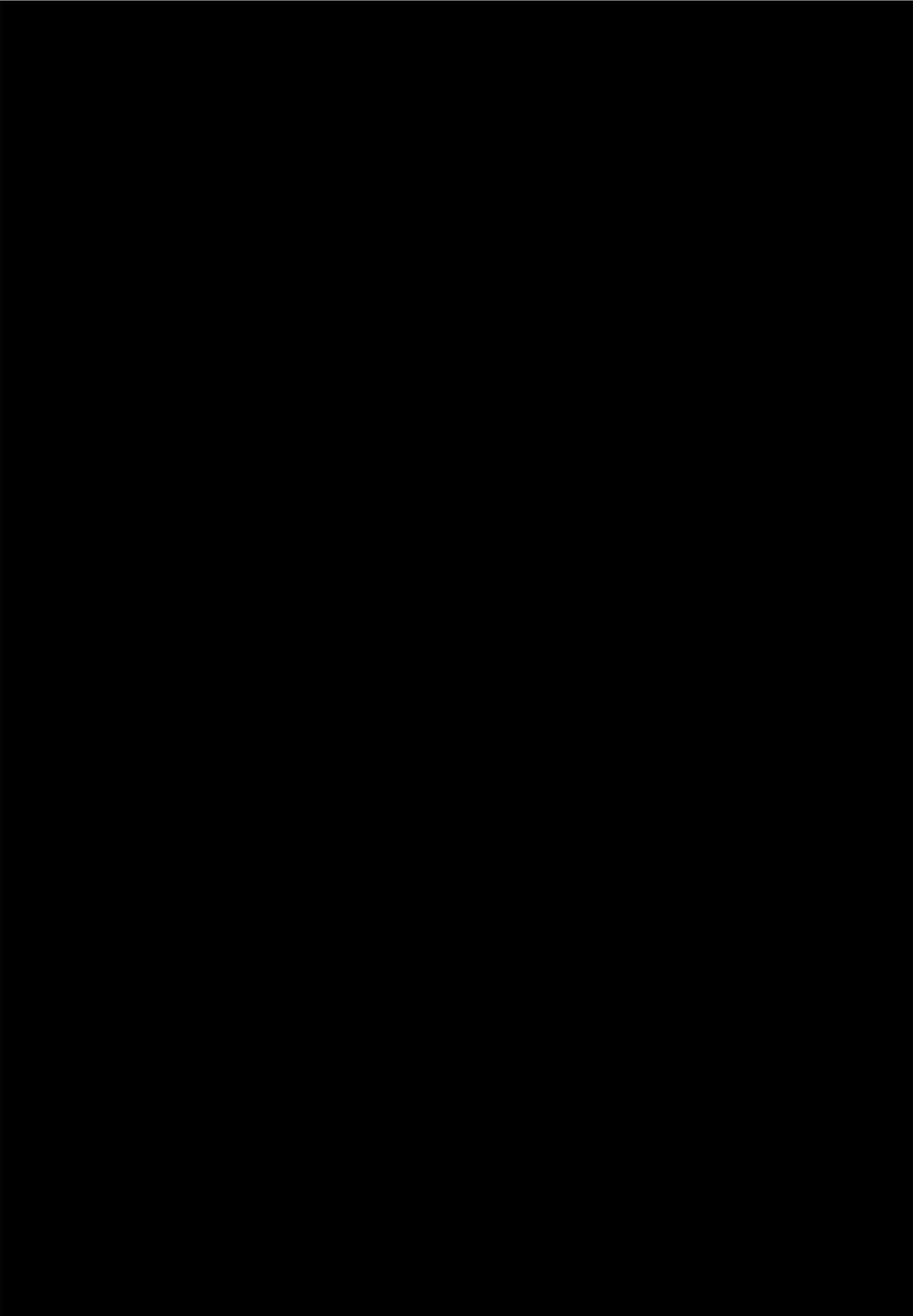


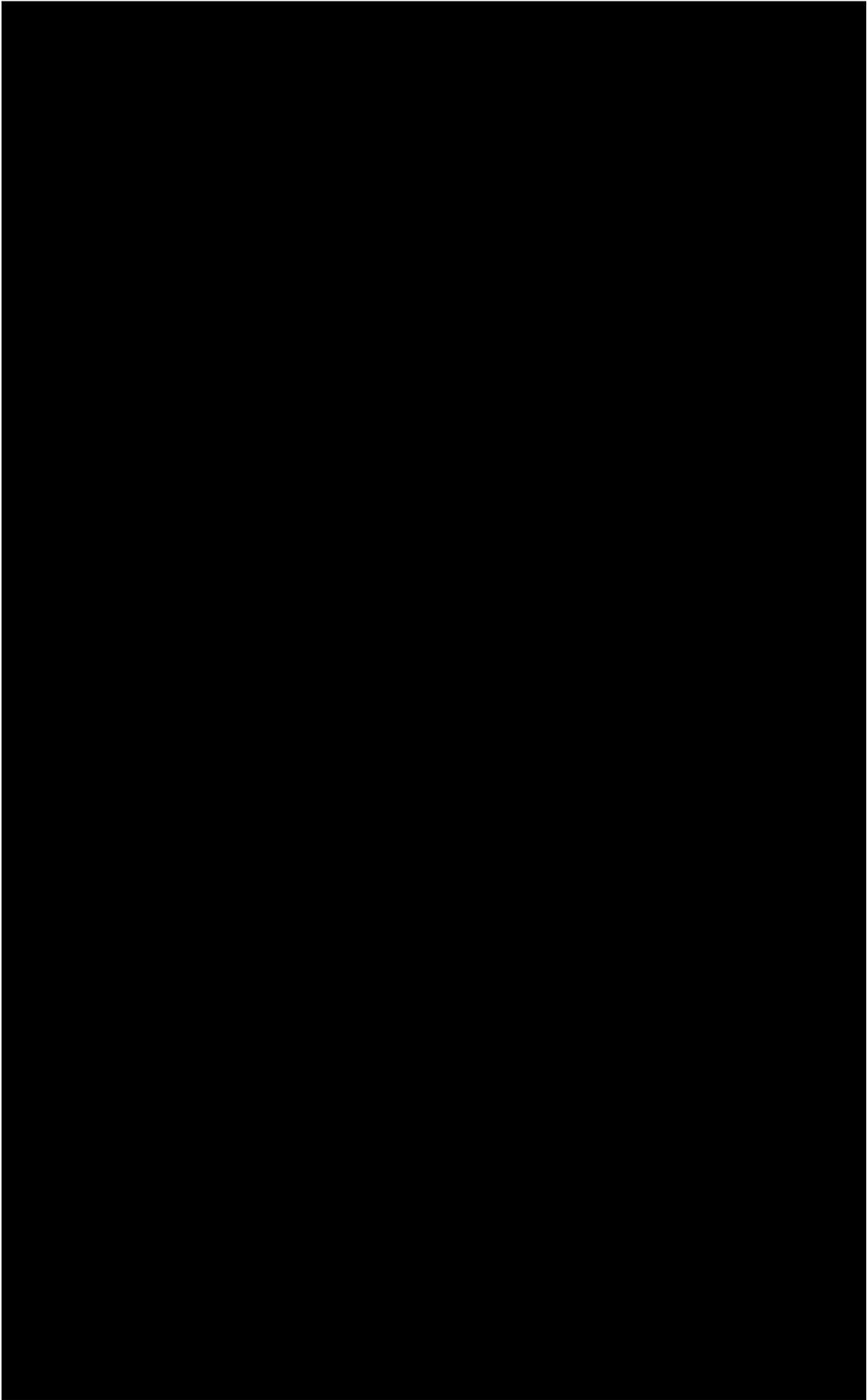


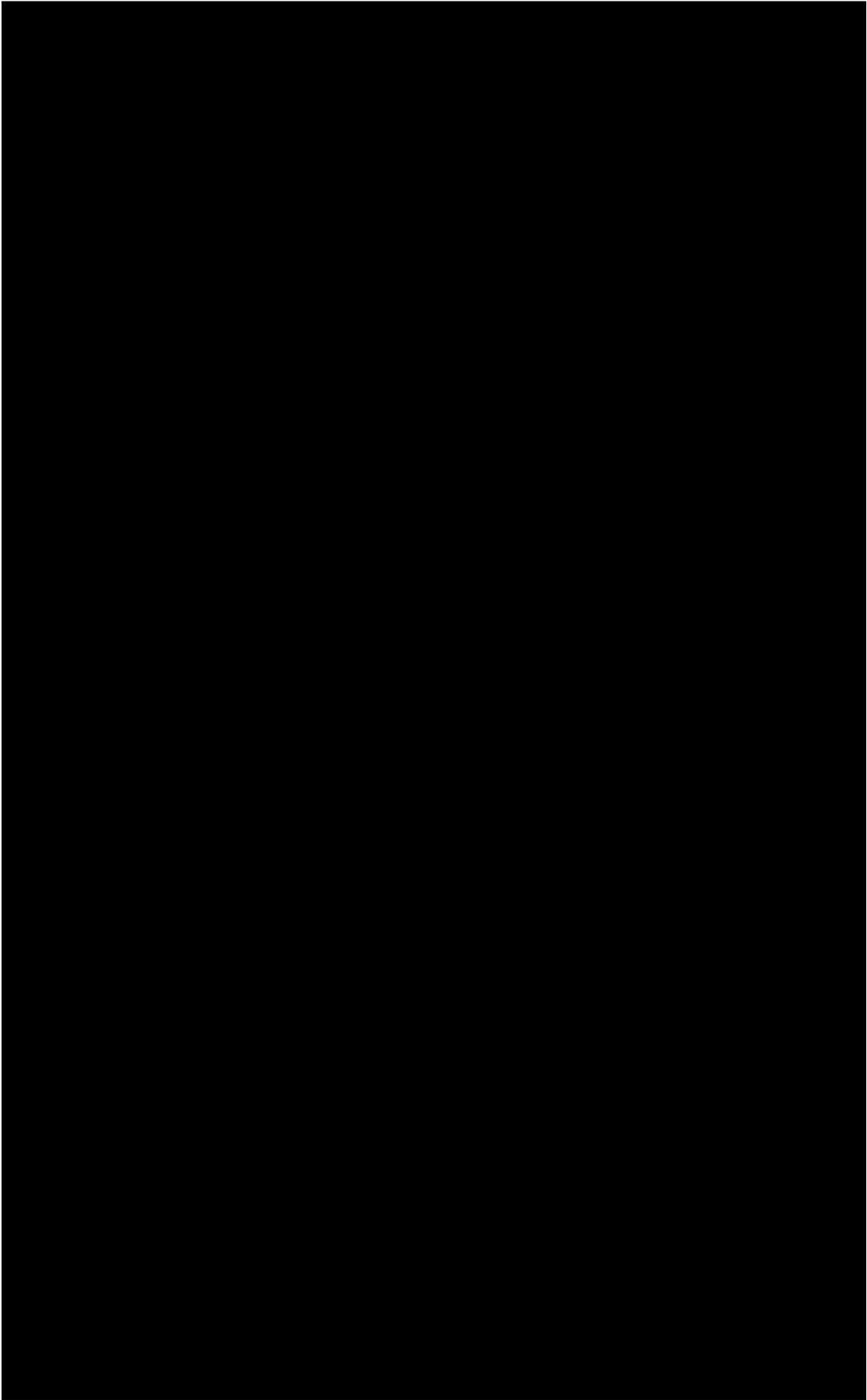


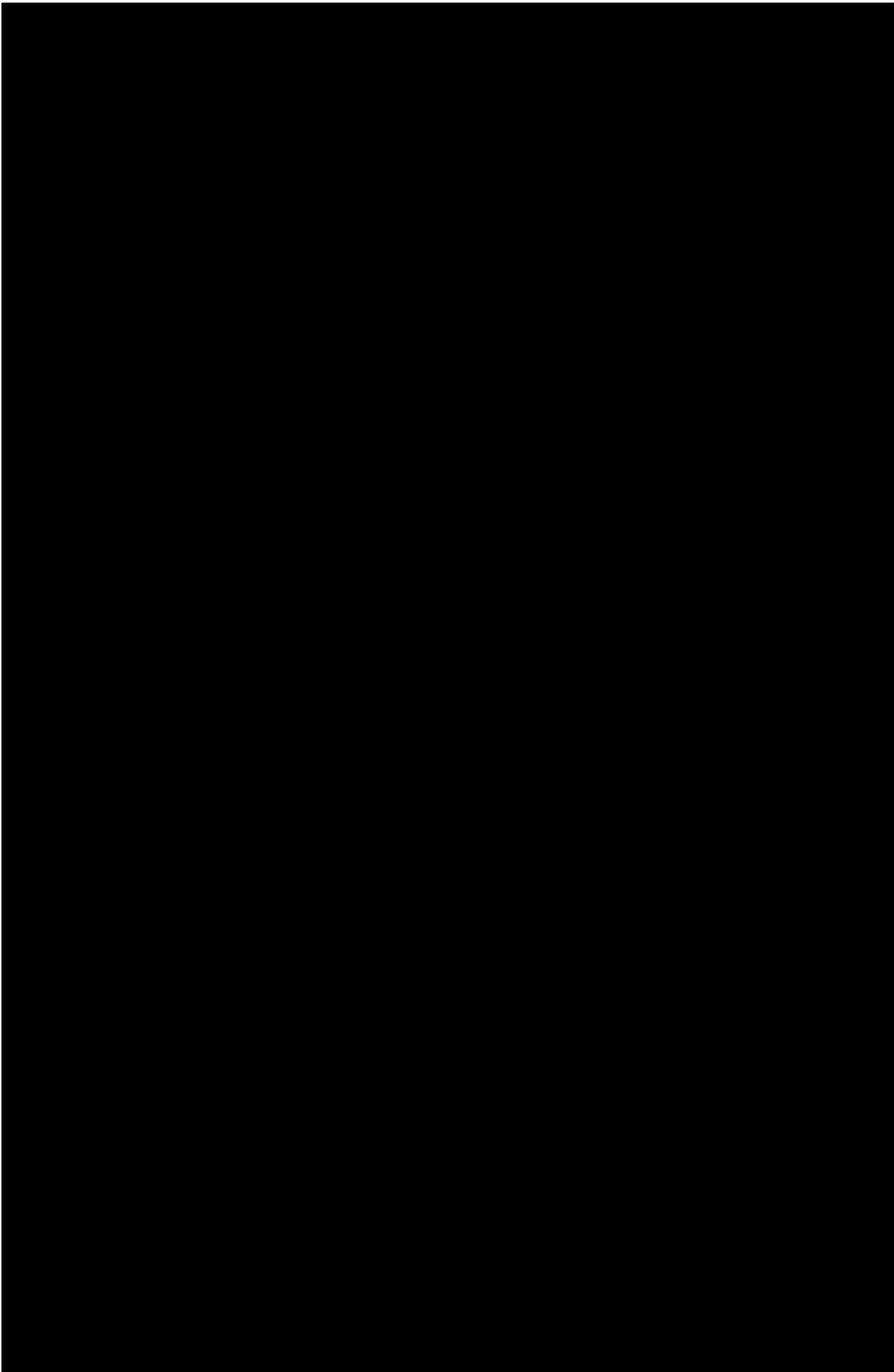


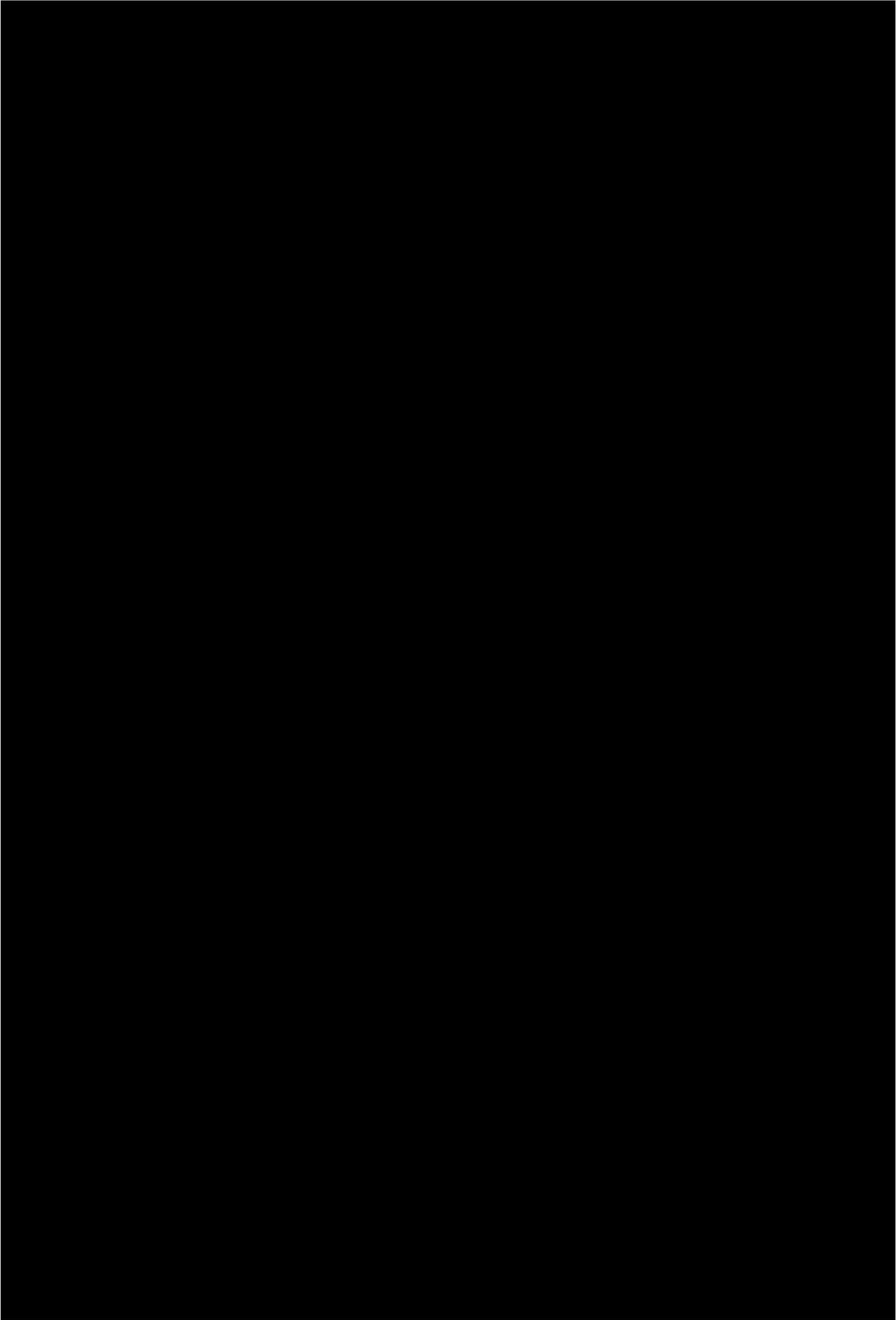


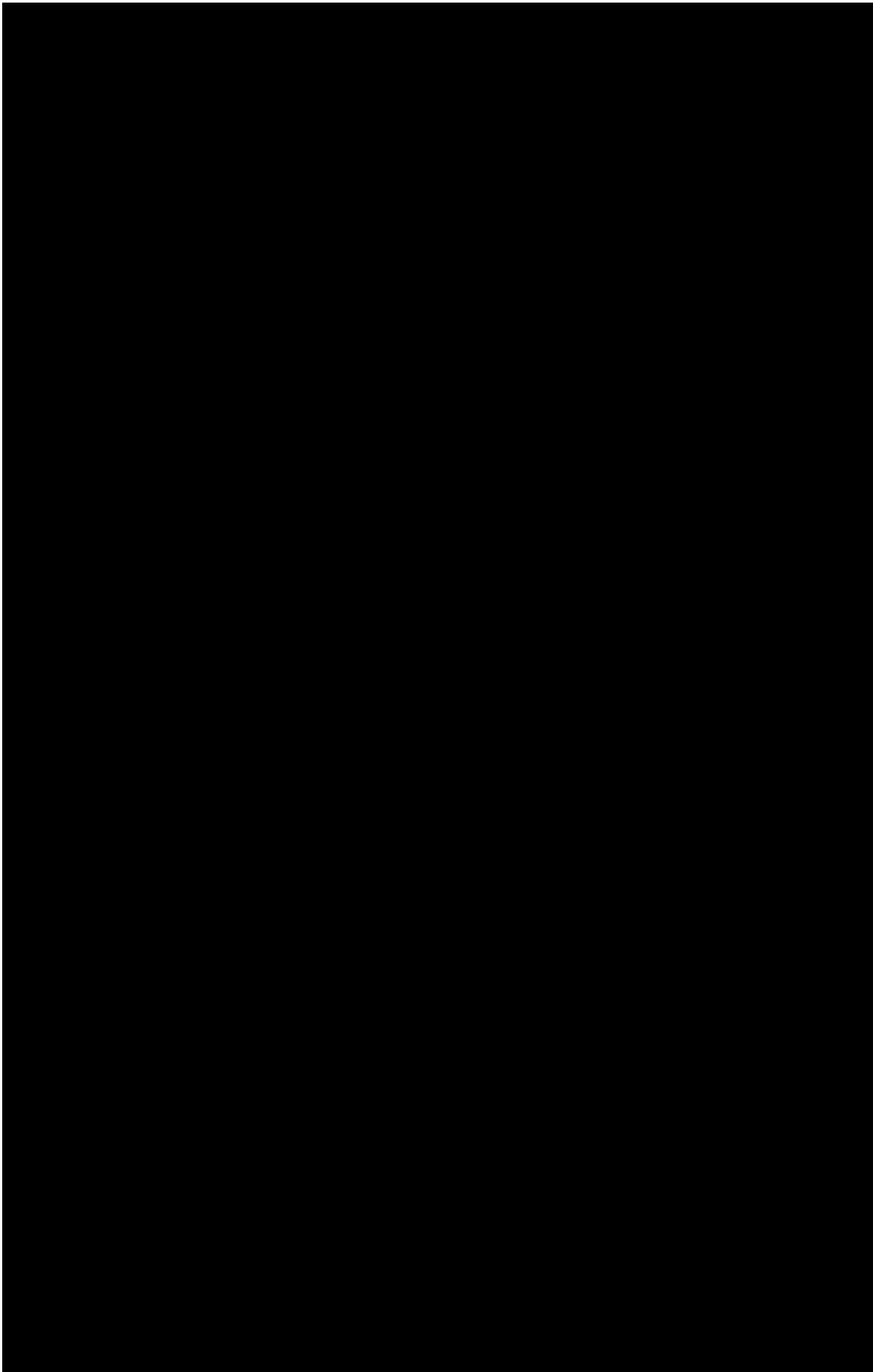


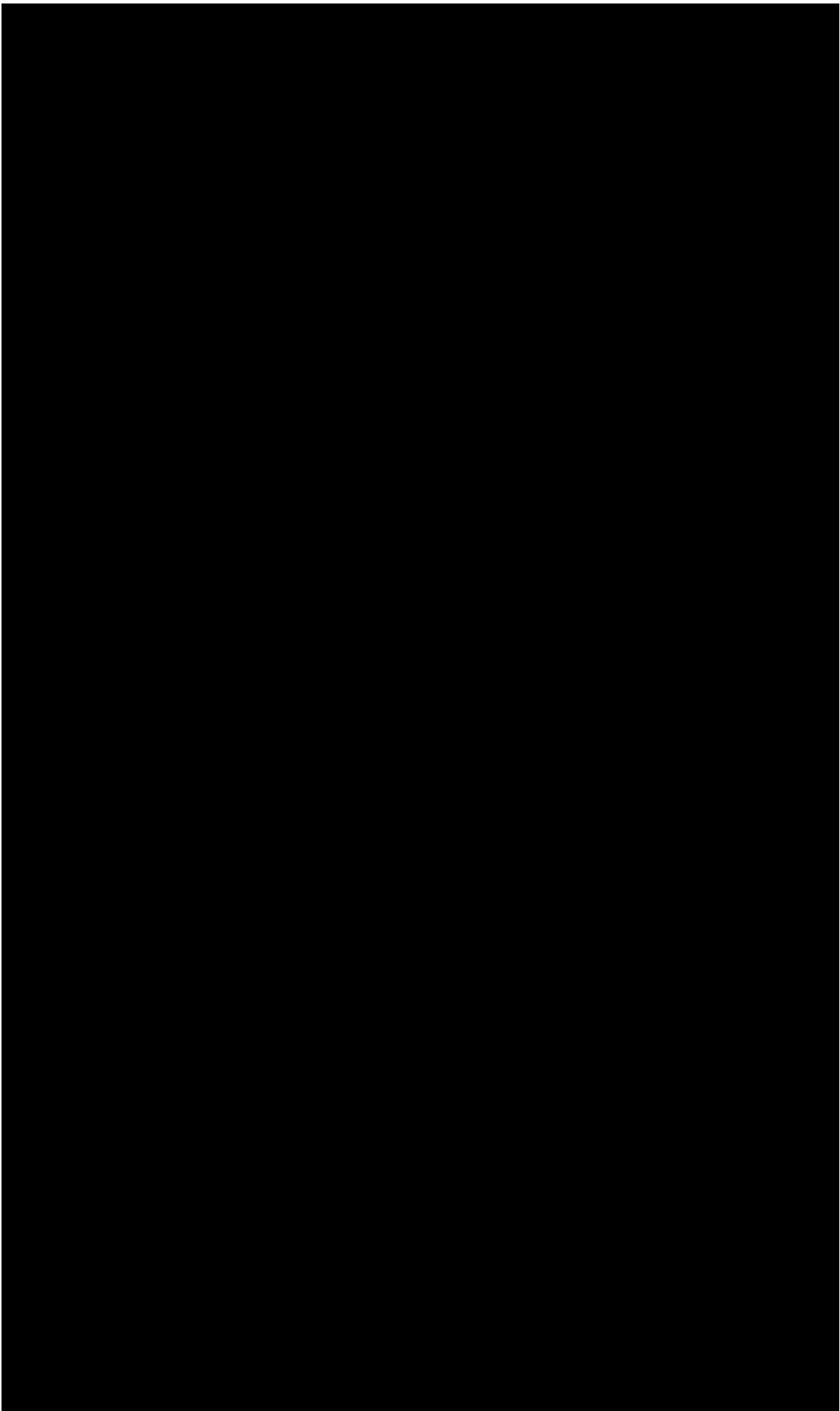












## 第6章 総括

### 6.1 研究の目的

釉薬は陶磁器の表面を覆うガラス質材料で、様々な色や質感によって装飾性を高め、耐水性などの機能性や、機械的強度を向上させる役割を担っている。陶芸家にとって、付加価値を持つ優れた釉薬作りは重要事項の一つであり、改良のための試験が重ねられている。釉薬の発色機構が明らかとなれば、試験に係る作業時間の短縮や、廃棄ロスの低減にも繋がる。しかしながら、公的な研究機関においても、研究の主な目的は実用的な新規釉薬の開発であることに加え、現在研究の主軸はファインセラミックスへと移行している。これらの背景から、高度な科学分析に基づく釉薬の物性についての検討は、あまり為されていない。そのため、融剤および遷移金属の酸化物が、釉薬の色彩や性状に及ぼす効果については体系的な研究データが少なく、発色機構など未だ不明な点が多いのが現状である。よって本研究は、釉薬の発色機構および基本的な性質を明らかにすることを目的とする。研究に際しては、以下の材料を用いて試料を作製し、釉薬の発色に及ぼす融剤および遷移金属の効果を検討した。本論文では、その中から着色剤として最も一般的な酸化鉄を使用し、融剤としてアルカリ土類金属を含む、焼タルク、白石灰および炭酸バリウムを用いた鉄釉の検討結果を報告した。

主剤 | 釜戸長石

着色剤 | 酸化クロム、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅

融剤 | 炭酸リチウム、焼タルク、白石灰、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、炭酸バリウム、鉛白

### 6.2 研究の結果

第1章では、現在わが国で使用されている釉薬や、釉薬に関するこれまでの研究および本研究の目的について報告した。

第2章では、試料の作製方法および分析方法について報告した。試料に用いる原料の混合比は、着色剤を2mass%で一定とし、主剤と融剤の比を変え、融剤濃度を5、15および30mass%とした。試料は胎土が色彩に及ぼす影響を避けるため、釉薬部分のみで作製した。試料の成形には石膏型(CaSO<sub>4</sub>)を用い、焼成は棚板の上に酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の離型シートを敷いて行った。焼成雰囲気は大気中で、室温から5時間で1300°Cまで昇温後、20分保持し、3時間で800°Cまで一定速度で降温後、自然放冷(炉冷)した。焼成後、試料の色彩、組成、形態および微細構造について分析した。

第3章では、試料の色彩を明らかにした。鉄釉の発色はFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の平衡関係によることが先行研究により明らかとなっており、Fe<sup>3+</sup>は主に黄瀬戸や飴釉などに代表される黄色から茶色を呈し、Fe<sup>2+</sup>は青磁に代表される水色を呈すると言われる。その価数変化は主に焼成雰囲気によるとされるが、融剤による影響も指摘されている。分光反射率の測定から、試料は黄色や茶色などの反射スペクトルを示し、融剤の種類および濃度により色相、

彩度および明度が異なる。また、多くの試料で青系統のわずかな吸収端が見られ、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ が共存している可能性が示された。

第4章では、試料の組成および形態について報告した。光学顕微鏡による観察では、試料により大きさの異なる気泡が見られ、白石灰および炭酸バリウムを融剤とする試料では、全体がガラス化している。一方、焼タルクを融剤とする試料では結晶の析出が見られる。X線回折による分析から、焼タルクを融剤とする試料ではマグネシウムを含む複数の結晶のピークが見られ、融剤濃度が増すと結晶化が促進される。分光反射率の測定結果と照らし合わせると、ガラス化した試料では反射率が低下し、結晶化が促進されると反射率が上がる傾向が見られた。

第5章では、鉄釉における、鉄のエネルギーおよび微細構造について検討した。釉薬の色彩は、主に遷移金属の価数や配位構造に関係するとされる。試料の色彩と融剤の関係を調べるため、X線吸収微細構造を分析した。ガラス化した試料では融剤濃度が増すと $\text{Fe}^{3+}$ のエネルギーが増し、結晶化した試料では鉄のエネルギーに大きな変化は見られなかった。また微細構造を調べると、ガラス化した試料で粒径の異なるFeおよびCaリッチのナノ粒子が見られ、融剤濃度が増すと粒径が大きくなる。ナノ粒子中のFeは凝集することで酸素と結びつく割合が減って $\text{Fe}^{3+}$ の状態に近づき、ガラスマトリックス中では、相対的に多くの酸素と結びついて $\text{Fe}^{2+}$ に近づく可能性が高い。よって、ナノ粒子とガラスマトリックスの体積分率は、試料全体の色彩に影響を及ぼすと考えられる。これらは先行研究により指摘されてきた、釉薬の発色が遷移金属の価数だけでなく、配位構造に関係するという可能性を議論する上で重要な結果であり、今後さらなる検討が必要である。

### 6.3 保存科学的意義

現在使用されている陶磁器釉薬の多くは、宮川や加藤、高嶋らを始めとする多くの研究者達の膨大な試験により開発されてきたものである。これにより、我々は様々な釉薬を用いて、作品制作を行うことが可能となった。しかしながら、研究の主軸がファインセラミックスへと移行すると同時に、芸術品や日用品としての陶磁器はオールドセラミックスと呼ばれるようになり、釉薬に関する研究が行われる機会は限られたものとなる。また、輸出産業などで陶磁器が栄えた時代が終わりを迎えると、その後は全国的に窯の数も減ってしまった。

この様な時代背景がある中で、いくつかの陶芸産地では、現在も素晴らしい陶芸作品が作られ続けている。また、一般に陶芸を営む人や趣味とする人は依然として多く、その中には近年、独自の技法により国内外で目覚ましい活躍を見せる陶芸家も出てきている。伝統文化としての陶芸は、むしろ成熟してきていると言え、日本の価値を世界に発信することが可能なメディアとして、注目が集まっている<sup>33)</sup>。よって、現代における陶磁器釉薬の研究は、文化財の保存はもとより、陶芸文化のさらなる発展に寄与するものであると考える。新しい付加価値を持った釉薬の開発に基礎研究は欠かせず、本研究で考案した素地の影響を受けない試料の作製方法や、様々な分析手法および結果が生かされると考える。



(左上) 『Forest』 2015  
(左下) 『Bubbles』 2015  
(右) 『海のしらべ』 2016

以上の作品の一部には、本研究で作製した釉薬を使用した。  
(著者作)

#### 6.4 今後の展望

本研究では、試料の混合比を3段階に設定し、作製方法および焼成方法を一定として実験を行った。融剤により試料の性状変化の度合いは異なるため、今後はさらに細かく混合比を設定した場合についても検討していきたい。また、釉薬の発色は攪拌および混合の時間や、昇温時間および温度などの焼成条件によって大きく異なるため、これらの各種条件を変化させた場合についても併せて検討したい。さらに、本研究においてSTEM-EDSによる分析結果から示された微細構造が発色に及ぼす影響については、今後分析例を増やし、比較検討する必要がある。今後は、これらについて研究を深めていきたい。

筆者が本研究を始めるきっかけとなったのは、学部生時代に陶芸の技法および材料について学ぶ中で、釉薬内部でどのような化学変化が起きているのか知り、より自由な発想で釉づくりがしたい、という思いが芽生えたことにある。当時は、既存の数々の釉薬の配合例が、どのような経緯で導き出されたのか知る由もなく、文献に記載された混合比に忠実に、試料片の作製を繰り返していた。しかしながら、使用する原料の単純な効果が明らかではない中で、様々な原料を一挙に混ぜ合わせることは、応用が難しい手法であると感じていた。さらに、釉薬の色および性状は、原料の種類および混合比だけでなく、作製方法や焼成方法にも関係する。そのため、思うような結果を得られないことがほとんどであった。これらの問題点を解決し、自身の作品制作はもちろんのこと、他の釉づくりに苦心する陶芸家にとっても有益なデータベースを作りたいと考え、本研究はスタートした。近年では、原料および混合比から、釉薬の色や性状をシュミレーションするソフトも開発されており、これを利用するのも一つの方法である。また、序論で記述した、杉山らによって構築された膨大な釉薬のデータベースは、実際に試料片を目にすることができる、大変貴重な我が国の財産である。これらを活用することは、必要とする釉薬を作製する近道であると思われ、陶芸制作にとっては必要十分であるかもしれない。しかしながら、釉薬の発色機構の解明を行うことは、これまで使用されてこなかった、新たな組成範囲の釉薬を生み出すことに繋がると考える。今後は、本研究で得られた結果を自身の作品制作に生かすと同時に、陶芸産業振興の一助となれるよう、研究を続けていきたい。

## 参考文献

1. 高嶋廣夫. 陶磁器釉の科学. 内田老鶴圃 (1994).
2. 加藤悦三. 釉調合の基本. 陶工房鳴海 (2007).
3. 内田宗義. Hermann August Seger. 大日本窯業協會雑誌 **37**巻, 557-566 (1929).
4. 植田豊橋. ドクトル・ゴットフリード・ワグネル伝. ゆまに書房 (2007).
5. 上村友子. 京都市立陶磁器試験所における西洋釉薬の研究と応用. デザイン理論 **70**, 7-20 (2017).
6. 宮川愛太郎. 陶磁器釉薬. 共立出版株式会社 86-90 (1973).
7. 武智ゆり. 日本の美を工業化したワグネル. 近代日本の創造史 **6**巻, 18-25 (2008).
8. 高嶋廣夫 & 加藤悦三. 鉄釉における二価鉄と三価鉄の含有割合と呈色との関係. 名古屋工業技術試験所報告 **17**, 33-39 (1968).
9. 杉山豊彦 *et al.* 釉試験片のデータベース. 日本セラミックス協会学術論文誌 174-180 (1999).
10. 杉山豊彦. セラミックカラーデータベースの構築 -30数万点の釉薬テストピースのデータベース化と活用-. *Synthesiology* **6**, 84-92 (2013).
11. 津坂和秀 & 長坂克巳. 還元雰囲気鉄釉の発色に及ぼす影響. *Yogyo-Kyokai-Shi* **95**, 676-681 (1987).
12. 若松盈, 竹内信行, 清水聰, 石田信伍 & 兪康泰. 酸化鉄8Wt%を添加した鉄釉の色調に炉内雰囲気が与える影響. 日本セラミックス協会学術論文誌 **96**, 677-680 (1988).
13. 荒木次夫, 山田義和 & 不二門義仁. 鉄釉の高温発色に関する研究. 愛知県産業技術研究所研究報告 **1**, 98-101 (2003).
14. 杉山豊彦, 長江肇, 山田豊章 & 鈴木傑. 石灰釉に酸化鉄を添加した鉄釉の発色. 日本セラミックス協会学術論文誌 **111**, 47-52 (2003).
15. Kalirajan, M., Ranjeeth, R., Vinothan, R., Vidyavathy, S. M. & Srinivasan, N. R. Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze. *Ceram. Int.* **42**, 18724-18731 (2016).
16. Dinh, N., Leopold, M. & Coppage, R. Sintering-Induced Nucleation and Growth of Noble Metal Nanoparticles for Plasmonic Resonance Ceramic Color. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2018).
17. 武内浩一, 日高昌則 & 上原誠一郎. 辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態—シンクロトロン放射光によるEXAFS解析—. 長崎県窯業技術センター研究報告 34-35 (2007).
18. 吉田秀治, 白石敦則 & 勝木宏昭. 有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発. 佐賀県窯業技術センター研究報告書 (2007).
19. 白石敦則, 吉田秀治, 寺崎信 & 勝木宏昭. 有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発. 佐賀県窯業技術センター研究報告書 (2008).
20. 白石敦則, 吉田秀治, 寺崎信 & 勝木宏昭. 有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発. 佐賀県窯業技術センター研究報告書 (2009).

21. 白石敦則, 堤靖幸, 吉田秀治, 寺崎信 & 勝木宏昭. 有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発. 佐賀県窯業技術センター研究報告書 (2010).
22. Hou, J., Pradell, T., Li, Y. & Miao, J. Jun ware glazes : Chemistry, nanostructure and optical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 4290–4302 (2018).
23. Shi, P. *et al.* Effect of phase separation on the Jian ware blue colored glaze with iron oxide. *Ceram. Int.* **44**, 16407–16413 (2018).
24. Wang, Y., Yu, S., Chu, J., Chen, D. & Chen, J. Study on the copper and iron coexisted coloring glaze and the mechanism of the fambe. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 3681–3688 (2018).
25. 成瀬省. ガラス工学. in 共立出版株式会社 308–334 (1958).
26. 山口晃. ガラスの着色について. 色材協会誌 **52**, 642–649 (1979).
27. Duffy, J. A. Redox equilibria in glass. *J. Non. Cryst. Solids* **196**, 45–50 (1996).
28. 守屋喜郎. ガラスの分相および結晶化の過程について. 材料 **19巻**, 705–713 (1970).
29. 田代仁. 結晶化ガラスの構造と性質. 日本結晶学会誌 **8 巻**, 147–156 (1966).
30. LAUER, H. V. & MORRIS, R. V. Redox Equilibria of Multivalent Ions in Silicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 443–451 (1977).
31. Densem, N. E. & Turner, W. E. S. The equilibrium between ferrous and ferric oxides in glasses. *J. Soc. Glas. Technol.* **22**, 372 (1938).
32. 北田正弘 & 張大石. コバルト青釉の微細構造. 日本金属学会誌 **72**, 483–490 (2008).
33. 村上隆. TAKASHI MURAKAMI'S SUPERFLAT COLLECTION. *Kaikai Kiki Co., Ltd.* (2016).

## 研究業績

### ■論文

- ・猪狩美貴 釉薬について 日本陶磁芸術学会誌 Vol.3. 2010, pp. 69-73 (査読制度無し)
- ・桐野文良・横山和司・西願麻以・猪狩美貴・土浦宏紀 江戸時代に制作されたと伝えられる紫色のガラス器に用いられた材料 日本金属学会誌 第 82 巻. 第 2 号. 2018, pp. 44-51
- ・猪狩美貴・横山和司・大久保忠勝・桐野文良 鉄釉の発色に及ぼす融剤の効果 (日本ガラス工芸学会 投稿中)

### ■学会発表

- ・釉薬の発色に及ぼす融剤および遷移金属の効果 第 12 回保存科学研究室発表会 2012, 東京
- ・釉薬の発色に及ぼす融剤の効果 第 17 回保存科学研究室発表会 2017, 東京
- ・鉄釉の発色に及ぼす融剤の効果 文化財保存修復学会第 40 回大会 2018, 高知
- ・鉄釉の発色に及ぼす融剤の効果 第 1 回文化財科学研究発表会 2018, 東京
- ・釉薬の発色に及ぼす融剤および遷移金属の効果 日本ガラス工芸学会 2018, 東京

### ■出版

- ・陶工房 No.84 基礎釉の展開 誠文堂新光社 2017, pp.94-99
- ・陶工房 No.86 基礎釉に酸化鉄を約 2%添加する 誠文堂新光社 2017, pp.96-101
- ・陶工房 No.87 基礎釉に酸化銅を約 2%添加する 誠文堂新光社 2017, pp.96-101
- ・陶工房 No.88 基礎釉に酸化クロムを約 0.3%添加する 誠文堂新光社 2018, pp.94-99
- ・陶工房 No.91 基礎釉に二酸化マンガンを約 0.3%添加する 誠文堂新光社 2018, pp.90-95

### ■出品歴

- 2008 年 とりのあし展 (芹川画廊/銀座)
- 2010 年 Ceramic Exhibition 2010 (天王洲セントラルタワー)
- 2011 年 東京藝術大学卒業・修了作品展 (東京芸術大学大石膏室)
- 2013 年 東京藝術大学卒業・修了作品展 (東京芸術大学陳列館)
- 2014 年 Ceramic Girls Collection (千住芸術村ギャラリー)  
5 月五人の陶 (桃林堂青山店)  
第 51 回杜窯会作陶展 (日本橋三越)
- 2015 年 女子美術大学附属高等学校・中学校 100 周年記念展 (上野の森美術館)  
陶のおくりもの展 (桃林堂青山店)  
ルーマニアガラス工芸と新しい日本の藝術 (ホテル椿山荘東京)  
取手松陽高校美術科創設 20 周年記念作品展 (つくば美術館)
- 2016 年 ティータイムのうつわ展 (桃林堂青山店)  
GEIDAI×アートセレクション 2016 (ホテル椿山荘東京)  
第 53 回杜窯会作陶展 (日本橋三越)
- 2017 年 ふくふく展 (桃林堂青山店)

## 謝辞

本論文は、東京芸術大学陶芸研究室での学士過程、また、同大保存科学研究室での修士課程および博士課程で行った研究の集大成です。本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました東京芸術大学保存科学研究室教授 桐野文良先生には、言葉では言い尽くせぬほどのお世話になりました。心より感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益なご教示と懇篤なご高閲を賜りました保存科学研究室 稲葉政満教授、塚田全彦准教授、そして修復日本画研究室 荒井経教授には、深く御礼申し上げます。

学士過程では作品制作や作家としての姿勢をご指導くださり、修士課程からは試料作製に関して貴重なご意見を頂きました東京芸術大学陶芸研究室 豊福誠教授ならびにガラス造形研究室 藤原信幸教授に、厚く感謝の意を表します。豊福先生には、電気炉使用の面でも便宜を図って頂き、誠にありがとうございました。また、釉薬および陶磁器全般についてご教示くださり、研究の道に進むきっかけを頂きました陶芸研究室非常勤講師 滝次陽先生に、心より御礼申し上げます。

修士課程修了後、専任教諭として務めさせていただいた女子美術大学付属高等学校・中学校の職員並びに生徒の皆様には、普段の授業だけでなく、制作および研究活動に関して、様々な面で支えていただきました。深く感謝の意を表します。

本研究で行った実験の一部は、共同研究として行われ、各所の研究機関にご協力頂きました。XAFS 測定は、放射光ナノテクセンター研究員 横山和司氏のご協力のもと、高輝度放射光施設 Spring-8 の BL08B2 ならびに BL24XU(課題番号：2013A3253, 2013B3253, 2014A3253, 2014B3253, 2014B3354, 2015A3354, 2016A3354)において行われました。STEM-EDS による微細組織の解析は、国立研究開発法人物質・材料研究機構グループリーダー 大久保忠勝氏のご協力により行われました。お二人に、厚く御礼申し上げます。また、本研究の一部は科学研究費（挑戦的萌芽：26560143）の助成により行われました。この場をお借りして深謝いたします。

研究の遂行に際し甚大なるご協力を頂くと共に、何事にも親身に相談に乗ってくださった保存科学研究室非常勤講師ならびに助手の皆様には、心より感謝の意を表します。また、共に励まし支え合いながら研究を重ねた同研究室の同級生、いつも大切な道しるべを示して頂いた先輩方、そして研究を支えてくれた後輩の皆様には、深く御礼申し上げます。

陶芸研究室非常勤講師ならびに助手の皆様、先輩と後輩の皆様には、制作および研究の遂行に際し、多岐にわたりご協力をいただきました。深く御礼申し上げます。また、同研究室同級生で、長年に渡り良き友人として支えてくれた岡崎春香さん、中嶋綾さん、藤島麻実さん、松尾美森さん、そして溝尻奏子さんに、心より感謝の意を表します。

最後に、疲れた時に癒しをくれる娘、いつも傍で生活と心身の健康を支えてくれる夫、これまで大事に育ててくれ、いつでも自分事のように心配してくれる母、一番のよき理解者である妹、困った時には必ず助けてくれる、本当の家族の様な義父母と義妹、そして共同研究者でもあり、微細組織解析に際し多大な貢献を頂いた父に心より感謝いたします。家族の支えがなければ、本研究を遂行することはできませんでした。本当に、ありがとうございました。

