

技術トピックス

UDC 543 : 669.14

鉄 鋼 分 析 の 夜 明 け

中 沢 護 人*

Dawning of Chemical Analysis on Iron and Steel

Morito NAKAZAWA

1. 鉄鋼史家ベックとスミス

人類は何千年となく鉄の技術を蓄積し、優れた製鉄体系をつくりあげてきたが、「どのように」を記述できても、「なぜに」という間に明確に答えることはできなかつた。明確な答えが出はじめたのは 18 世紀になつてからであつた。科学者たちのこの努力は、まず 18 世紀末の「化学革命」によつて金属を組成(成分)として元素に分解して把握するようになつて、大波をよび起こし、ついで 19 世紀後半、ソルビーの顕微鏡による鉄鋼研究を起点として 19 世紀の最後の 20 年間に構造(結晶)の研究の大波が押し寄せ、こうして 20 世紀の鉄鋼の科学は組成(成分)と構造(結晶)の二つを軸点として楕円構造的に発展するようになつて現在に至つたのである。

18 世紀以来製鉄技術に鉄の化学(鉄鋼分析)がどんなに大きなかわりを持つたかをベックは『鉄の歴史』¹⁾で詳しく追求している。しかし彼の時代には構造(結晶)の研究ははじまつたばかりであつた。鉄鋼の構造(結晶)の研究の歴史は第二次世界大戦後にスミス博士(現マサチューセッツ工科大学金属工学科名誉教授)によつてまとめられた。博士は鉄鋼の構造(結晶)を視点にすえて古代からの鉄鋼技術を再検討し、ソルビーの研究およびその後の金属組織学の発展を追及して『金属組織学(メタログラフィ)の歴史』²⁾を世に問うた。またソルビー発見百年記念の『シンポジウム』³⁾を發起して、ソルビー後現在までの鉄鋼の構造の研究史を概観した。さらに 16 世紀から 18 世紀までの鉄鋼の科学に貢献した諸論文を集め、英訳し、編集して一冊の本⁴⁾にし、ビリングチオの本⁵⁾やレオミュールの論文⁶⁾を英訳して出版し、精力的に研究を進めた。

我々はこれらベックおよびスミスの努力によつて、組成(成分)および構造(結晶)の両側面から、鉄鋼の科学が進歩してきた有様を知ることができる。ここでは、この壮大な鉄鋼科学の発展の叙事詩のなかから、18 世紀から 19 世紀にかけての鉄鋼分析の夜明けを取り出し

て、その経過を調べることにしたい。

2. 16, 17 世紀の古典的冶金技術書

「鉄は金属のプロチウスである」といわれる。プロチウスとはギリシア神話に登場する変幻きわまりない姿態の変化と予言力を有する海神である。鉄ぐらい変幻きわまりなく姿を変える金属はないのである。昔からの人々の謎はなぜ鉄には鑄鉄と鍛鉄(鍊鉄)と鋼という三つの違つた種類があるのかということであつた。昔は炭素の多い鋼と炭素をほとんど含まぬ鍛鉄は鉄鉱石も製造法も用途も別で、まったく違つた鉄品種とみなされていたのである。また鉄はなぜ焼入れによつて硬くなるのかも古来の謎であつた。鉄鋼では酸化と還元、鉄鋼中の同伴元素、特に炭素の挙動、構造(結晶)の変化が重層的に入り乱れて発現し、容易にその正体がわからず、人類に難問を出しつづけてきたのである。

鉄鋼技術の正確な科学的な記述は 16 世紀にはじまり、不朽の名著がいくつか生れた。イタリアのピリングチオンの『ピロテクニア』⁷⁾、アグリコラの『デ・レ・メタリカ』⁸⁾、ジュッセの『錠前技術』⁹⁾などがそれである。しかし理論的解明となると、物質の「principle」(根源)を硫黄、塩、水銀と想定してその離合集散で現象を「理論化」するほかになく、うまくいくはずがない。18 世紀はじめ、ドイツ人のエルンスト・シュタールが「燃焼とは化合物から燃素(フロギストン)が放出されることだ」というフロギストン説を提唱した。この理論は流行し、学者はこぞつて化学現象をこれで「理論化」した。しかしこの説は益よりも害が多かつたと後世批判される。その害に後にふれることになろう。ともあれ、こうした状態が 18 世紀後半まで続いた。そして「化学革命」によつて鉄鋼のミクロの世界がようやく理解されるようになる。そのさい鉄の化学、鉄鋼分析の推進において、まずスウェーデンの学者がリードし、ついでフランスの学者がこれを頂上にもたらし、19 世紀にドイツの学者がこれを受けて先頭に立つた。従つてまずスウェーデンからは

昭和 56 年 7 月 31 日受付 (Received July 31, 1981) (依頼技術トピックス)

* 製鉄技術史研究家

じめよう。

3. スウェーデンの鉄鋼分析の躍進

スウェーデンでなぜ鉄鋼分析がはじまつたのか、まずその理由を検討しよう。17世紀スウェーデンは鉄その他の金属産業を発展させ、18世紀はじめには当時のヨーロッパの最大の製鉄国となつた。歴代の国王の奨励、大陸の宗教紛争に悩むドイツ、ベルギー、フランスの産業人、技術者たちの流入による技術導入もあつたが、根本はスウェーデンの学者たちが自国の産業技術の発展に全力をつくした結果である。ウプサラ大学、ストックホルムの科学アカデミーの学者たちもそうだが、鉄鋼連盟と鉄鋼協会を合体させたような独特の組織「イエルン・コントレット」による強力な国内製鉄業の技術指導も力があつた。そのなかからスウェーデンボルグの『デ・フェロ』¹⁰⁾やポールヘムの『愛国遺言』¹¹⁾が生れる。この2人を継承して18世紀後半にはリンマンの『鉄の歴史』¹²⁾、ガルネイの『高炉の築造と操業』¹³⁾が生れる。いずれも当時のヨーロッパの最高の鉄鋼技術書と評価されたもので、各国語に翻訳されてヨーロッパ全体に大きな影響をおよぼした。

こうした製鉄人の努力に呼応して、ウプサラ大学の教授ベリマンやシェーレたちが湿式分析の方法を確立して鉱物および金属の化学分析を発展させた。このベリマンの鉄鋼分析が鉄鋼の科学にとつての当時の最大の成果だつたのである。ベリマンのこの研究を導いたのが、19世紀のフェラデーの合金鋼の研究と同様に、アジアのダマスカス鋼だつたというのも興味深い(4, p. 169)。すなわちダマスカス鋼に匹敵する銃身を製造する工場が建設され、その製造法が科学アカデミーに報告された。リンマンがそのエッチング法に興味を持ち、自らエッチングの実験をし、その実験をもとに黒鉛が鑄鉄と鋼と鍛鉄の差を生むようだ指摘した。この指摘に注目したベリマンが化学分析によつてこれを確認しようとしたというのである。ともかく、このことは当時のスウェーデンで現場-技師-学者がどんなに有機的に結びついていたかを鮮やかに示している。ベリマンはこの鉄鋼分析を1781年に『鉄の分析の化学論』¹⁴⁾として発表し、1783年には『鉄の分析』と改題して出版した。

ベリマンはこの鉄鋼分析によつて鑄鉄と鋼と鍛鉄の鉄の3種の相違は何によるのかという古くからの疑問に答える正しい道を発見した。この3種の鉄を稀硫酸に溶かすのである。そのとき当時の言葉で「可燃性空気」、つまり水素が発生し、それぞれ水素発生量が異なることを確認した。水素の発生量は鑄鉄で最も少なく、鋼が中位で、鍛鉄が最も多く、一例は40:48:50である。一方、硫酸にこれらの鉄を溶かして残る不溶性の残渣をみると、それは水素発生量と逆で、鑄鉄が最も多く、鋼が中位で、鍛鉄が最も少なかつた。たとえばある鑄鉄では

4.0で、ある鋼では0.6で、ある鍛鉄では0.1であつた。ベリマンは鉄がフロギストンを放棄したときに、はじめて酸に溶けるとした。つまり現在の用語でいえば、稀硫酸と鉄が作用して硫酸塩を生じ、それに相当するだけの水素が発生するのである。したがつて鉄が鑄鉄で最も少なく、鋼で中位で、鍛鉄で最も多いことを知り得たのである。またこの残渣は「黒鉛と同じ性質(plumbago-like nature)を持ち、おそらく黒鉛そのものであらう」(4, p. 231)としているのであるから、この3種の鉄の相違が炭素の含有量によるものであることを、この分析によつて明確につきとめたといふことができるのである。

しかし、彼はこのように確言することはできなかつた。まだ、酸素による酸化還元理論もなく、新元素観もなく、あるのはフロギストン説だつたからである。金属が灰化するのには、金属が酸素と化合するのではなく、金属から幻のようなフロギストンが出るからであるとされていたのである。ベリマンはこのフロギストン説を信じていた。一方彼の曇りのない眼は化学反応が吸熱と発熱を伴うことを認め、それでcaloric matterという概念を想定した。そして灰化に関係するフロギストンとcaloric matterと関係するフロギストンを想定し、この2種のフロギストンを駆使することによつて、上述の稀硫酸に鉄を溶かしたときの現象を説明しようとした。我々の理解しがたい論理となつた。しかし、その間違つたベリマンの理論のなかにベリマンの並々ならぬ洞察力が光つていふことを見ることができると、スミス博士は次のように強調している(4, p. 170)。「最近でも常に最新の理論概念が過大に利用されている。たとえば最近の金属学の論文でディスロケーションやフェルミレベルが気ままに、不必要に使用されるのがその例である。ベリマンも同じ仕方で2種のフロギストンの量の仮定的変化に訴えたのであつて、彼をあまり責めることはできない」とし、さらにまた「ベリマンはcaloricという概念を設定したことによつて熱化学のよき理論に近づいていた。状態変化および化合物の形成に関係する熱の一定量があることを早くも理解していた」と評価し、ベリマンの思考を化学革命を経ない18世紀の化学的思考の「魅惑的実例」だと結んでいる。それにしても、すでに自分の弟学者であるシェーレが酸素を発見しているというのに、これを自分の理論展開に取り込むことができないとは、科学の進歩が一筋縄でゆかないものであることを如実に語っている。

ともかく、ベリマンの鉄鋼分析の結果を正しく説明する仕事があとに残つた。この仕事をラヴォアジエを先頭とするフランスの化学者たちがなし遂げるのである。スウェーデン化学はその後も発展しつづけるが、ここで眼をフランスに転ずる必要がある。しかしスウェーデンを離れる前に、ベリマンの鉄鋼分析のその他の成果をも明

らかにしておきたい。その第1は1774年のマンガンの発見である。この新金属が鉄鉱石、3種の鉄のなかにあることを明らかにし、製鉄技術におけるその重要性を指摘した。第2は燐と冷脆性の関係の発見である。彼は冷脆性の鍛鉄から、またそれを製造した銑鉄から、さらにこの銑鉄を製造した鉄鉱石から白色の土質を得、それが燐酸鉄であることを明らかにし、燐こそは冷脆性の原因であると示した。もつともベックによると、これをペリマンに示唆したのはシュテッティンのマイヤーだという(1, 訳本Ⅲ, 2, p. 231)。ダンネマンは『大自然科学史』¹⁵⁾でこの仕事について次のように書いている。「ペリマンは鉄のいわゆる冷脆(ヒヤモロ)は燐にもとづくことを示した。石灰を加えて鉄から燐を除去すること、すなわち今日大規模に行われているトーマス法の基礎をなす操作はすでにこの時代にスウェーデンにおいて提案されているのである」。第3にペリマンはねずみ銑は白銑よりも多く珪素を含有することを発見した(4, p. 280)。これこそ19世紀になつて半世紀以上をかけて解明される重要な事実、珪素のグラファイト化促進の力、そして鉄中での炭素のグラファイトおよび炭化鉄の2形態での存在についての研究に先鞭をつけたものである。ここでフランスに移ろう。

4. 化学革命がフランスで頂上へ

フランスは18世紀スウェーデンと並んで近代化学の発展の先頭を進み、この世紀末、ついに化学革命をなしとげた。それは偶然ではなかつた。すでに17世紀にフランスの自然科学者たちは哲学者ルネ・デカルトの「物心二元論」に励まされて、物質世界を精神世界から切り離して、宗教に煩わされずに、その粒子的根源にまで徹底的に追及する道を進んだ。そのなかで学問が産業技術を解明し指導することがその当然の任務とされた。こうして18世紀に入ると、鉄鋼と深くかかわりあつたレオミュールのような大学者が登場することになるのである。彼はパリ科学アカデミーの会員として純粋科学の多くの分野で大業績をあげたのであるが、それ以上の興味を産業技術に向けた。自ら滲炭鋼および可鍛鑄鉄の製造法を科学的に実験し追及して成功し、1722年パリ科学アカデミーの『メモアール』(覚え書、アカデミーの手で出版発表される単独論文)¹⁶⁾として発表した。科学アカデミーはレオミュールにフランスの技術と産業の全大系を編集し出版することを一任した。レオミュールはこの仕事に熱心にあたり、製鉄業をはじめ各産業について翻訳論文、書下し論文、図面などを作成し準備を進めたが、完成に至らず死んだ。

18世紀後半、科学アカデミーのレオミュールの後継学者たちが各産業部門をそれぞれ担当して、レオミュールの遺稿を含めて各巻をまとめ、それが『技術と産業の記述(または大系)』として長期にわたり継続出版され、こ

こに産業技術の集大成の書が生れた。こうした状況のなかで鉄鋼についても、クルティヴロンとポファーの共著『鉄の鍛造場と溶鉱炉の技術』¹⁷⁾、ジャーの『冶金旅行』¹⁸⁾、グリニョンの鉄の結晶にかんする見事な論文¹⁹⁾、モルヴォーの鋼にかんする論文²⁰⁾などが世に問われた。それらはみな高い水準の技術書であり、特に理論的解明に意が注がれていることが注目される。たとえば、すでにレオミュールが前述の『メモアール』で現象の根底にある法則へのアプローチを企てている。これをベックの記述によつて見てみよう(1, 訳本Ⅲ, 1, p. 326)。レオミュールがペリマンとは違う道で、すなわち滲炭法における炭素の役割という道で真理に近づいていることを知ることができよう。

「レオミュールは滲炭鋼の製造上の問題点を实用に即して余すところなく取り扱った後、この方法の理論的解明に向かつた。彼は鋼が鍛鉄よりも浄化された鉄だという常識に反対した。鍛鉄からの滲炭鋼の製造では鉄から何物も除去されず、重量が増加するのであるから、外から物質を吸収したのである。もしすべての鉄が鋼として製造されるなら、今とは逆に鋼を軟らかい鍛鉄に変える道を探さざるを得ないであろう。そのときは外からの物質の吸収でなく、鋼からの物質の除去という形をとるであろう、レオミュールはそう語っている。レオミュールにとつては、当時の学問の状況から、この物質はプリンシプルとしての硫黄・塩でしかあり得なかつた。現在から見れば、それは誤りで、滲炭によつて吸収されるのは炭素である。しかしレオミュールの見解は硫黄・塩のかわりに炭素という言葉を使えば、そのまま我々の見解と一致する。特に彼が硫黄という言葉で現在の硫黄という元素の意味で使っているのではなく、木炭や煤の燃えるプリンシプルを理解していたことを考えるならば、なおさらである」。

さらにレオミュールは鋼の焼入れに関連して鉄と硫黄・塩との結合の仕方について次のような卓抜な論じ方をしている(1, 訳本Ⅲ, 1, p. 182)。

「レオミュールは鋼の焼入れについても独特の理論を展開している。硫黄・塩の吸収が鉄の硬さを高めることがわかつた。ところで徐冷すると軟らかくなり、急冷すると硬くなる。なぜか。鋼では硫黄・塩が鉄と結合されている。加熱すると、鉄と硫黄・塩の内的結合が崩れ、分離した硫黄・塩はいわば熔融状態になつて鉄分子(molecule)間の空隙を満す。急冷すると、この硫黄・塩がこの空隙で固化してしまい、鋼を硬くする。冷却がゆつくりだと、限界温度に達したときに、硫黄・塩が元の状態に、すなわち鉄分子との内的結合の状態に戻るのである」

もちろん、これは現在の知識をもつてすれば、鋼の焼入れ効果の説明になつていないかも知れないが、硫黄・塩が鉄の分子のなかに入つて内的結合の状態をとり、熱

によつてこの結合が壊れ、粒界に集まるという着想は近代理論と相通じている。フランスの学者たちも鉄と炭素の関係の認識についてここまで到達したのである。それ以上の前進は、鉄鋼とあまり関係のない純粋化学者、殊にラヴォアジエによる「化学革命」によつて可能となるのである。

ラヴォアジエが一般の燃焼は酸素と炭素の化合であるとし、酸化と還元は酸素の働きであるとし、水は水素と酸素の化合物であるとし、総じてすべてを元素をもとにして説明し、新元素観による新化学体系を構築したとき、鉄鋼についてもすべてが見えてきた。ラヴォアジエ理論が登場すると、フランスの化学者たちはこれを鉄鋼にも適用して、今まで鉄鋼をおおつていた雲を一掃した。この仕事は 1786 年のヴァンダーモン、ベルトレ、モンジュの 3 人の共同執筆論文『鉄の種々の金属状態について』²¹⁾ によつて成しとげられた。この 3 人は説明するまでもなく、普通の人名辞典に大きく出てくるフランス革命時代、ナポレオン時代の大学者たちである。常に進歩の側について闘つた人たちで、鉄鋼には特別の関係はなかつたが、当時の鉄を殊に鋼を欲する祖国の必要に促されて、この問題に手を染めたのである。そこではもはやわれわれに馴染みの深い概念と理論で鉄鋼が語られている。高炉法、精錬法、鉄中の炭素の役割など鉄鋼にかんするさまざまな現象が科学的に正しく説明されている。スミス博士が「明快な思考の模範」と評し、「記念碑的論文」ともいつているこの論文は、全文英訳され、博士が長い解説をつけて前出の本⁴⁾におさめられている。この論文の内容については現在の理論とはほぼ一致するとだけ述べ詳しくは立ち入らない。ただ高炉法と精錬法について、これを酸化と還元の過程として巧妙に説明しており、また鉄の 3 種の相違の原因について、レオミュールとベリマンの研究を取り上げ、彼らの鉄鋼分析、実験の結果を炭素によつて新理論で正しく解釈し直しているということだけを一言しよう。ただ著者たちは白銑とねずみ銑の相違にふれて、白銑はねずみ銑より酸素を多く含み、白銑は「より不完全に還元された鉄」だとしており、この両者の差の根底に珪素含有量の差のあることを見抜いたベリマンより後退している。珪素のグラファイト化促進の力、グラファイトおよび炭化鉄という形態による鉄中の炭素の存在はそれから半世紀をかけて判明してゆくことである。発見された酸素に熱中するあまり、それに関係のない現象まで酸素のせいにしてしまったのである。こうした誤りの訂正、炭素の鉄中における現象形態、またベリマンが発見した珪素、マンガン、燐、硫黄などの鉄との関係、こうしたすべてのことは 19 世紀の製鉄人と化学者たちに任されるることになった。そして 19 世紀前半期にこれら鉄の化学の前進の先頭に立つたのはドイツであつた。もちろん他の国々もそれぞれに大きな寄与をするのであるが、

5. 19 世紀前半期のドイツの鉄化学

木炭製鉄から石炭製鉄への大転換をなしとげ、製鉄業の嵐の発展をよび起こし、19 世紀半ばには世界の鉄の生産量の半分を小さい島国で生産するまでになるイギリスが、なぜ鉄の化学で立ち遅れたのか。石炭製鉄の発展に忙しかつたのだともいえよう。しかしイギリスで科学と産業技術との絶望的なまでの断絶があつたということに、より多く注目する必要がある。産業技術は職人や発明家に任された。科学は高踏的な姿勢を堅持しつづけた。フランスやスウェーデンのように、科学が産業技術の援助に積極的計画的に乗り出したのとは全く違つていた。1800 年に創設された王立研究所 (Loyal Institute) は科学と産業技術の橋渡しを意図したものであり、トーマス・ヤングのヤング率、デーヴィの電気冶金、ファラデーの合金鋼研究など素晴らしい成果があつたが、それにもかかわらず科学と産業技術の断絶を埋めることはできなかつた。イギリスがこの断絶に愕然とするのは、1851 年のロンドン世界博覧会で大陸諸国の科学と産業技術の強固な結合がどんな偉力を発揮しているかを知つたときである。それ以来工学教育によつてこの断絶を埋めるべく真剣な努力がはじまるのである。

ドイツは違つていた。そこでは 30 年戦争の後の 150 年の停滞を破つて 18 世紀後半以来、殊にその末から 19 世紀にかけてナポレオンの圧政からのプロイセンの解放に立ち上り、意欲的に科学と産業技術の強固な結合を模範的に推進した。フランスのエコール・ポリテクニク (綜合理工科学学校) にならつていくつもの総合工科大学が創設され、科学を身につけた技師が製鉄現場に送りこまれた。そのとき製鉄業が最大の武器としたのが鉄の化学、鉄鋼分析であつた。ドイツでこそフランスの鉄鋼の化学は最も広く深く発展したのである。この時代にドイツの製鋼の化学を代表して最も傑出していたのがカルステンであつた。ナポレオンからのドイツの解放戦争の後方製鉄基地としてシュレジアの製鉄業を短期的に大発展させ、後にプロイセンの製鉄総監として全国の製鉄業を統轄し、技術指導に、化学実験に、著述に大きな業績をあげた。そして 1816 年に『鉄冶金学綱要』²²⁾ を出版する。この本は徹底的に増補改版されながら 2 版が 1827 年、3 版が 1841 年に出版された。近代化学にもとづいた鉄冶金学の世界最初の体系的教科書とされている。ベックはカルステンについてこう述べている (I, 訳本 IV, 1, p. 28)。

「カルステンにあつて、学問と技術的能力とが、理論と実践とが美しく見事に結合している。他の人たちでは 19 世紀になつてもフロギストン説の屑がしみついていのに、彼はすべての払い棄てた。反フロギストン説は彼の血と肉と化していた。そのさい彼は實際的経験によつて発言した。彼の説明は明快で、具象的

であつた。また個々の現象を自然科学的に扱い、自然法則と関連させてこれを興味あるものにした。それによつて、無味乾燥な現実には生きた魅力あるものとなつた。]

19世紀に鉄鋼化学が急速に豊富になり、漸次的進化をとげてゆく過程を追うことは、「鉄鋼分析の夜明け」のテーマ外とすることにしよう。ただ次のことだけを述べておきたい。当然のこととはいえ、鉄鋼の化学は決して鉄鋼の科学の全部ではない。ところが19世紀に入ると、化学を過信するあまり、「化学信仰」とでも呼ぶべきものが生れた。スミス博士は言っている(4, p. 282)。

「(化学に熱中するあまり)、鋼の外観、模様、いわば鋼の『感情』が失われてしまつた。その物理的性質はヴァンダーモン、ヴェルトレ、モンジュによつて成分だけによるとみなされた。アリストテレスの諸性質は消え去り、硫黄、フロギストン、カロリックなど18世紀の科学者が鉄の異なる形態に伴う自然における定性的変化を説明するために企て使用したものが消え去つた。部分の形および配置についてのレオミュールやグリニョンの問題も消え去つた。鋼についての長い論文で、焼入れのメカニズムについて何も語られなくなつた!」

焼入れのメカニズムは構造(結晶)に立入つてはじめて理解できる。ねずみ銑と白銑の相違は鉄中の炭素の2形態グラファイトと炭化鉄を構造的に認識してはじめて理解できる。ところがその重要である構造(結晶)への関心は19世紀になつてじつにゆつくりとしか立ち戻つてこなかつた、とスミス博士はいうのである。1864年にソルビーの顕微鏡による鉄鋼研究が行われ、19世紀の最後の20年間に鉄鋼の構造(結晶)の議論が沸騰したとき、そのときはじめて鉄鋼人は鉄鋼の性質が組成(成分)と構造(結晶)の両者に依存するという昔の評価に立ち戻つたというのである。だがまたスミス博士は、もし構造問題の持つ複雑さと機械的熱的処理に伴う変化の複雑さに関心を持ち続けたならば、鉄鋼化学はあのように進歩はしなかつたであろうということも真実であるように思われるとも指摘している。鉄鋼人は組成(成分)に全力を集中したからこそ、見事な成果をあげることができたのかもしれない。

文 献

- 1) Ludwig BECK: Geschichte des Eisens, Bde. 5, Braunschweig, Verlag Friedrich Vieweg, 1884~1903. 訳本, 中沢護人訳, 全17分冊, 1943~1956 [たたら書房]
- 2) Cyril Stanley SMITH: A History of Metallurgy (1960) [The University of Chicago Press]
- 3) Cyril Stanley SMITH, editor: The Proceedings of the Sorby Centennial Symposium, New

- York, (1966)
- 4) Cyril Stanley SMITH: Sources for the History of the Science of Steel (1532~1786), (1968) [The M. I. T. Press]
- 5) 英訳, Vannoccio BIRINGUCCIO: Pirotechnia, transl. by Mrs. GNUDI, with an Introduction by Cyril Stanley SMITH, (1966) [The M. I. T. Press]
- 6) 英訳, Réaumur's Memoirs on Steel and Iron, transl. by Anneliese Grünhaldt SISCO, with an Introduction and Notes by Cyril Stanley SMITH, (1956) [The University of Chicago Press]
- 7) Vannoccio BIRINGUCCIO: De la pirotechnia, Venice, (1540) (英訳は前出の5)
- 8) Georg AGRICOLA: De re metallica, Basel, (1556) (日本訳, 三枝博音訳, 岩崎学術出版社) (1968)
- 9) Mathurin JOUSSE: La Fiedelle Ouverthur de L'Art de Serrurier, La Flèche, (1627) (英訳, Technology and Culture, (1961) 2, p. p. 131~145).
- 10) Emanuel SWEDENBORG: De ferro, Stockholm, (1734)
- 11) Christoph POLHEM: Patriotische Testament, (1761)
- 12) Sven RINMAN: Försöck till jorjets historia, Stockholm, 1782. (英訳の抄訳が前述の書2)の付録にある)
- 13) Johann Carl GARNEY: Handledning uti Svenska Masmästeriet, Stockholm, (1791)
- 14) Torbern BERGMAN: De analysi ferri, Upsala, (1781) (Bergman's Opuscula physica et chemica, Vol III, Upsala, 1783 に再録. 仏訳, P. C. GRIGNON, Paris, (1783), 英訳は前述の書4にある)
- 15) ダンネマン, 大自然科学史, 安田徳太郎訳, 第5巻, p. 335 [三省堂]
- 16) René Antoine Ferchault de RÉAUMUR: Mémoires de L'Art de Convertir le Fer Forgé en Acier, Paris, (1722) (英訳は前出の6)
- 17) Marquis de COURTIVRON et E. T. BOUCHU: Art des Forges et Fourneaux à Fer, Paris (1761)
- 18) Gabriel JARS: Voyages Metallurgiques, 3. Lyons, 1774~1781
- 19) Pierre Clément GRIGNON: Memoirs de Physique sur L'Art de Fabriquer le Fer, Paris, (1775)
- 20) Louis Bernard Guyton de MORVEAU: Acier, Encyclopedie Methodique, Chymie, Pharmacie, Paris, (1786)
- 21) Charles Auguste VANDERMONDE, Claude Louis BERTHOLLET, and Gaspard MONGE: Mémoire sur le fer considéré dans ses différens états métalliques, Paris, (1786)
- 22) Karl Johann Bernhard KARSTEN: Handbuch der Eisenhüttenkunde, 1 Aufl., (1816), 2 Aufl., (1827), 3 Aufl., (1841)