

高圧力発生装置と材料

Materials for High-Pressure Apparatus

松本 武彦

Takehiko MATSUMOTO

In this article, various materials used for the fabrication of high-pressure apparatus are reviewed. Stresses working on each part of the apparatus are considered and a guideline for the selection of suitable materials is given on the basis of their mechanical and physical properties. Especially, the relation of the material strength to the generated pressure is explained in the case of the piston-cylinder type high-pressure clamp cell. It is also emphasized that the processing is important for the materials strength and the performance of high-pressure apparatus. In connection with recent topics of the Ni-based Russian alloy (NiCrAl alloy) and MP35N, some of their materials properties are introduced.

[mechanical and physical properties, stress-strain curve, tensile strength, piston-cylinder, processing, NiCrAl alloy, MP35N]

1. はじめに

高圧力を発生する装置は、研究室規模の小型の物性実験用から人工ダイヤモンド合成や食品加工などの実用的な規模で使用されている装置まで、その用途に応じてさまざまな種類が考案され、幅広く用いられている。また、超高圧装置の最大発生圧力は材料強度で制約されるとは言え、動的超高圧発生装置の開発によって、静的超高圧発生装置に比較して1桁近く高い1000 GPaを越える圧力範囲まで拡大されている。しかし、いずれにせよ材料の強さが、圧力発生装置の性能を決める重要な因子であることにかわりがない。一般に圧力発生装置と言え、荷重を発生する部分、それを伝達する部分、力を封じ込める部分とから構成される。それぞれ、最適な材料を用い、最高の性能を発揮している。

単純に高圧装置用材料と言っても高圧力容器用材料やシール材料、さらに圧力媒体など多岐にわたる。これらに関する総論的な内容については、すでに幾つかの代表的な教科書[1-3]が発行されており、それを参考にしていきたい。ここでは、本特集のテーマ - 低温高圧下での物性測定技術 - の中でも最近話題になっている材料に焦点をおいて紹介する。

低温・高圧実験では、誰もが、“より高い圧力”、“より低い温度”に挑戦しようとしている。こうした環境を実現する高圧力を封じ込める容器材料として、引張り強さは特に重要である。また当然、その高圧力空間へ外部からの応力を伝達させるには、アンビルやピストンなど圧縮強さが要求される材料も不可欠である。

ところで、なぜ材料が重要かという問題である。圧力発生空間（試料空間）の大きさと最高発生圧力とは逆相関にあることは容易に理解できる。実際、DACでは100 GPa以上の圧力も発生できるが、その体積は極めて小さく 10^{-3} mm^3 にも満たず、格子定数の圧力依存性などの分光実験を除くと物性測定に制約も少ない。また、強磁場・低温という多重極限環境の様に高圧力装置を設置するスペースにも制約があると、最高発生圧力を犠牲にするか、あるいは試料空間を犠牲にするか二者択一となる。当然のことながら、許される装置スペースが同じでも、材料の強度が上がると、この制約が大幅に緩和され、試料空間も最大発生圧力も改善され、S/Nが大きい良質の実験が可能となる。また、同じ試料空間なら使用する材料が少なくなり、熱負荷も低下し、より低温へ到達できるという利点がある。

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1 物質・材料研究機構 材料研究所

Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science, Sengen 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

matsumoto.takehiko@nims.go.jp

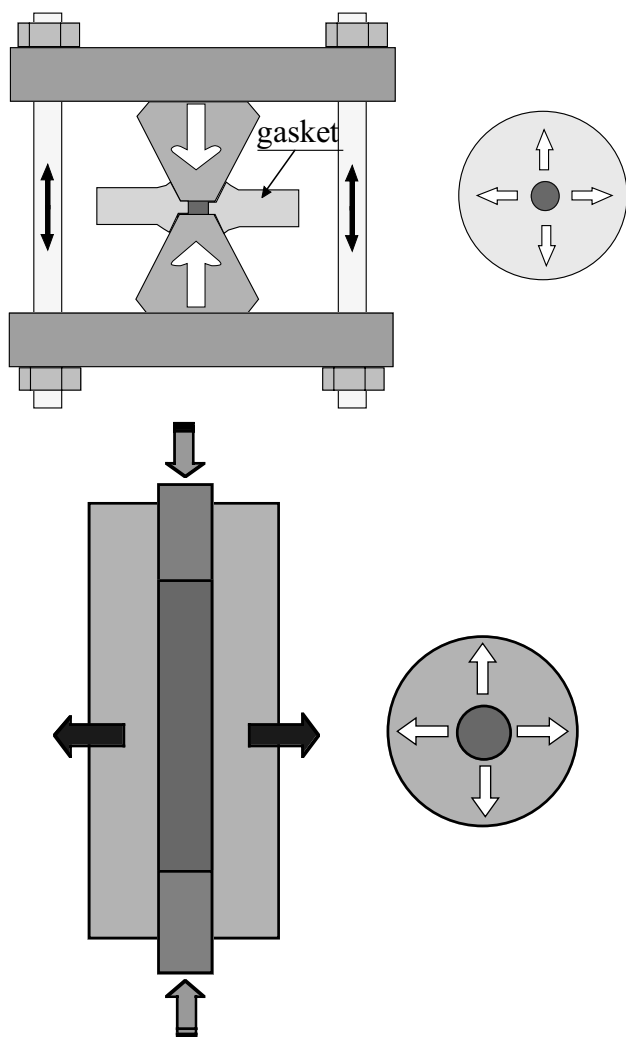


Fig. 1 (a) Scheme of DAC. Arrows show stress states in each part of DAC. Right: Cross section of gasket. (b) Stress states in a piston-cylinder type pressure cell. Right: cross section of cylinder.

2. 高圧力の発生と材料特性

多重極限環境での物性実験に使用される高圧力装置も多様化し、多面体アンビル型の他にピストン=シリンダー型、DAC、変形ブリッジマンアンビル型、インデンター型などの高圧力発生装置が利用された研究が行われている。装置の小型化をはかるために、一軸荷重方式を取り入れているものが多い。高圧力を発生するために材料の圧縮強さを最大限に利用している多面体アンビル装置を除くと、DACやピストン=シリンダー型などの小型クランプ型の装置性能は材料の引張り強さに依存している。

実際、DAC とピストン=シリンダー型高圧装置を例に、どのような力がどの部分にかかるかを考えてみる。Fig. 1(a)に示すように、DACでは、圧縮強さが優れているダイヤモンドに働く圧縮応力と外側のテ

ンションロッド (Body of DAC, パイプ状の場合もある)に働く引張り応力とがバランスしている。問題は、ガスケットとダイヤモンドで構成される高圧の試料空間での最高発生圧力である。ガスケットの面内には平面図から予想されるように、半径方向に圧縮応力とそれに垂直な引張り応力 (図には示されていない) が働いている。更に、圧縮強さが大きなダイヤモンドで挟まれ上下から強い応力が加わり応力状態は複雑になっている。とはいえ、実際に高圧力が発生する試料空間に封入された圧力媒体の膨張を抑え込むためには、ガスケットに引張り強さが大きな材料を必要とする。そのため、数十GPa以上ではもっぱらレニウム(Re)が使われている。テンションロッドに関しては、ダイヤモンドにかかる荷重が、高々数百キロ~1トン程度で、それほど強度が問題にはならない。SQUID用のDACでは強さよりはむしろ磁化が小さい[4]などの条件から、最近ではポリマー[5,6]なども利用されている。

ピストン=シリンダー型の高圧装置では、Fig. 1(b)に示すように、ピストンは圧縮強さが重要となり、シリンダーでは、DACのガスケットと同様に圧力媒体の膨張を抑えるための材料の引張り強さが装置性能

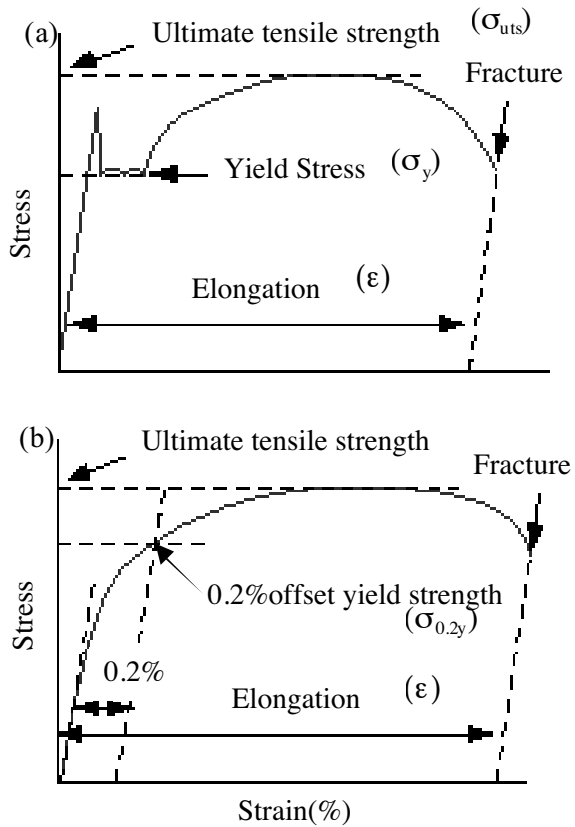


Fig. 2. Stress-strain curves of (a) BCC metals and (b) FCC metals.

を決める。なお、クランプ型のセルにする場合には、DACのテンション=ロッドと同様にピストンへ加えた荷重を保持する（ピストンと平行に働く引張り応力を受ける）部分が必要となるが、設計によってはシリンダーそれ自身を共用することもある。多重極限環境となると、材料が非磁性という条件も重要になる。

高圧装置としては、媒体の膨張を抑える材料の引張り強さが重要であることを理解していただけるかと思うが、その他靱性にも優れた材料が理想的になる。（靱性：破壊しにくさを示す性能指標。一般に、強

い材料ほど伸びが少なく靱性が低下する。）こうした材料の機械的な性質を与えるパラメータは、引張り試験によって得られる応力－ひずみ曲線から決められるが、その典型的な様子をFig. 2に示す。なお、圧縮強さについても、同様なデータから求められる。装置を設計する場合の材料の引張り強さの目安は、体心立方系の材料では降伏応力 (yield stress) σ_y 、面心立方系の材料では伸び量が0.2%の応力から決まる0.2%耐力 (0.2% offset yield strength) $\sigma_{0.2y}$ から見積もることが多い。

Table 1. σ_{uts} , σ_y , $\sigma_{0.2y}$ and ε of various materials. See Fig.2 and text for symbols.

Materials (name of products)	Compositions mass% (typical value)	treatment for strengthening	σ_y or $\sigma_{0.2y}$ MPa	σ_{uts} MPa	ε %
Commercial iron	99.96 Fe	annealing	98	196	60
Carbon and low-alloy steel (S45C)	Fe-0.45C-0.25Si-0.8Mn	quenching & tempering	727	828	22
High-strength structural steel (HT80)	Fe-0.12C-0.8Mn-1.0Ni-0.5Cr-0.4Mo	quenching & tempering	834	865	26
Chromium-molybdenum steel (SCM440)	Fe-0.4C-0.7Mn-1.0Cr-0.25Mo	quenching & tempering	833	980	12
Nickel-chromium-molybdenum steel (SNCM439)	Fe-0.40C-0.30Si-0.70Mn-1.85Ni-0.80Cr -0.25Mo	quenching & tempering	1471	1765	8
Steel for pressure vessel at low temperatures (SL9N590)	Fe-0.05C-0.3Si-0.9Mn-9.0Ni	quenching & tempering	588	760	23
Maraging steel (350class)	Fe-17.5Ni-12.5Co-3.75Mo-1.8Ti-0.15Al	annealing & aging	---	2403	10
Martensitic stainless steel (SUS410)	Fe-0.15C-1.0Si-1.0Mn-12.5Cr	quenching & tempering	345	540	25
Ferritic stainless steel (SUS430)	Fe-0.12C-0.75Si-1.0Mn-17Cr	annealing	205	450	22
Austenitic stainless steel (SUS304)	Fe-0.08C-1.0Si-2.0Mn-9Ni-19Cr	solution treatment	205	520	40
Incoloy 800 (NCF800)	Fe-32.5Ni-21Cr-0.4Al-0.4Ti	annealing	205	520	30
Commercial nickel	99.99Ni	annealing	58	335	28
Inconel 600(NCF600)	72Ni-15.5Cr-8Fe	annealing	245	550	30
Hastelloy alloy X	Ni-22Cr-9Mo-0.6W-18.5Fe-1.5Co	annealing	384	775	43
Monel metal	Ni-30Cu-4Si-2Fe-1.0Mn	annealing	515	775	10
Nickel-chromium alloy (GNC108)	80Ni-20Cr	as melt	---	690- 930	20
Ni-based Russian alloy (NiCrAl)	56Ni-40Cr-4Al	aging(700°C)	2000	2300	2
MP35N	35Ni-35Co-20Cr-9.5Mo-1Fe-1Ti -0.5%Mn,Si,P,S	aging	1800	2000	<2
Copper-Titanium alloy (grade SH)	Cu-3%Ti	wrought & aging	900	1200	<2
Beryllium copper alloy (C1720, grade HT)	Cu-1.9Be-0.2(Co+Ni)	wrought & aging	>1000	1300	2-5
Alumium alloy (7075-T6)	Al-5.6Zn-2.8Mg-1.4Cu-0.32Fe-0.21Cr -0.08%Si,Mn,Ti,Zr	solution treatment & aging	600	700	---
Titanium alloy	Ti-6Al-4V	annealing	920	980	14
Rhenium	99.90%	wrought (30%)	2100	2200	2
Polymer	polypenco PBI	as received	---	160	---
Polymer	Parmax-1000, -2100	as received	---	210	---

3. 材料強度と発生圧力

日常、身近に使われている市販の各種材料を含め、最近の圧力発生装置に使われている材料の特性の一部を Table 1 に紹介する。この表は、引張り強さという視点でまとめている。

材料の開発は歴史的には賦存量の大きな鉄をベースに進められた。特に、実用的な高強度材はコストが安い鉄が主体であることは、Table 1 から明らかである。しかし、鉄ベースの材料には磁気モーメントを持つものもあり、一般に磁化が大きい。そのため、低温・高圧下の電気抵抗測定などの用途に限れば、特に支障はないが、近年のように強磁場なども組み合わせた多重極限環境での実験には必ずしも適さない。なお、鉄ベースの材料に関する詳しいデータは文献[1,2]を参照していただきたい。

圧力をパラメータとした最近の物性実験では、測定・制御装置の高精度化を背景に磁化測定は勿論、NMR、ド・ハース=ファン・アルフェン効果などの実験も行われている。その場合には、圧力容器に磁化が小さい材料が必要になる。その代表的な材料は、銅ベリリウム合金である。その降伏応力は、ごく標準的に用いられるC1720時効材でも1 GPa程度であり、最大発生圧力も高々2 GPaである。

ちなみに、無垢材から作成した無限長のシリンダー（内径 a 、外径 b ）の最大内圧、 $p_{\max}$ は理論的に以下のように求まっている。

$$p_{\max} = \sigma_y (b^2 - a^2) / 2b^2$$

ここで、 σ_y は、材料の降伏応力である。したがって、シリンダー壁の厚さが無限になっても、発生圧は降

Table 2. Compressive strength σ of typical materials for anvil.

Materials	name of products	σ (GPa)
Diamond		ca. 12
Hard metals (ferromagnetic)	Toshiba Tungaloy Microalloy(F, AE60)	6.5-7
Hard metals (non-magnetic)	Toshiba Tungaloy (MS18)	3.5
Hard metals (non-magnetic)	Fujiloy (M10)	4.5
Alumina		2.5-3
Zirconia		3-4

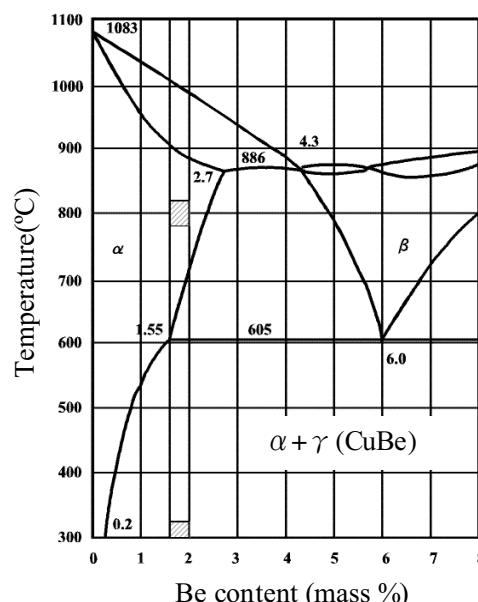


Fig. 3. Phase diagram of berilium-copper alloy system. The content of Be in C1720 is in the range of 1.8 - 2.0 wt%.

伏応力の半分である。実際、我々が実験に使うシリンダーでは、その全長に比べて圧力発生部の長さが短く、上式のように単純に求まらない。経験的に、発生圧力は降伏応力の2倍程度が限界とされている。

Table 1 を見ると、強化処理(treatment for strengthening)という欄があり、焼入れ(quenching)とか焼なまし(annealing)などと記載されている。加工(wrought)や時効(aging)によって強度が上がる材料の特徴を銅ベリリウム合金の平衡状態図を例にとって説明する。Fig. 3 に銅ベリリウムのそれを示すが、基本的な挙動は、他の時効硬化する材料でもかなり共通している。C1720と言われる材料のBe濃度は、1.8-2.0 wt%であり、800°Cではベリリウムは完全に銅に溶け込んだ固溶体(α 相)となる。その合金を約600°C以下で時効することによって、 γ 相(CuBe; CsCl型金属間化合物)が α 相の中に析出した2相共存状態になり、強度が著しく増大する。また、金属材料では、繰り返し曲げなどの塑性変形を繰り返すと硬くなる(加工硬化)ことはよく知られている。熱処理温度が合金の再結晶温度より低いと、塑性変形で形成された転位網が残留すると同時に析出が起こり、更に強度が増大することが多い。

時効によって析出強化される場合に注意することがある。Fig. 3は熱処理時間が十分長い平衡状態を示しているが、直接この状態図から強度の情報は得られない。時効温度が一定でも、時間が短ければ、析出が十分に起こらず、強さが足りなくなる。また、時間が長すぎたり、温度が高すぎるとオーバエイジ(過時

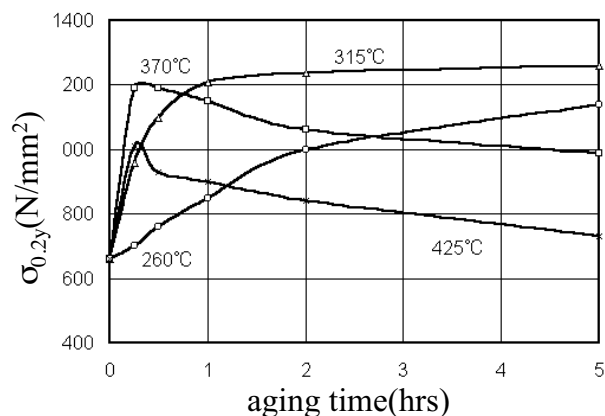


Fig. 4. $\sigma_{0.2y}$ of C1720-H is shown as a function of aging time and aging temperature.

効)と呼ばれ、析出物の粗大化が起こり強度の低下を起こす。実際、Fig. 4にはC1720-H材の0.2%耐力の時効温度と保持時間依存性の様子を示している[7]。

図から明らかなように、370℃と425℃では30分以下の短時間の処に強度のピークがあり、それ以上の保持時間では強度が低下している。即ち、時効温度が高過ぎてオーバエイジになっている。これに反して、260℃では時効温度が低く、析出が十分に起こらず強度がなかなか最高値に達しない。この材料では、315℃で2時間程度が最適とされている。従って、析出強化型の新しい材料を開発・利用する際には、時効温度と保持時間をパラメータとして強度などの材料特性を予め調べることが必要となる。

こうした材料を圧力セルとして装置に加工する場合、HRC（ロックウエル硬度Cスケール）で40以上（引張り強さで、1200 MPa以上）になると、旋盤などで機械加工が次第に難しくなる。その場合には、時効の前に機械加工するなど、手順の検討も大事になる。

ところで、高圧力に耐えるシリンダーの作成法として、しばしば、Autofrettage（自己緊縮法、自緊法とも言われる）がテキストに取り上げられている[2,3]。基本的な概念は、前述した材料の加工硬化を利用することである。一般の圧力容器としては、 σ_y や $\sigma_{0.2y}$ が強度の目安として用いられているが、単純には、それらより大きな引張り強さ σ_{uts} (uts: ultimate tensile strength)を利用するとより高圧が実現できることは、Fig. 2から明らかである。Table 1に示されるように材料によっては、加工硬化特性が大きく、引張り強さが、 σ_y や $\sigma_{0.2y}$ の数倍になる材料もある。そうした材料では、作成したシリンダーに σ_y 以上の応力を繰り返し加え、強制的にシリンダーに歪を与えて、大きな残留応力を発生させ、その後目的とする形状に

再加工し、耐圧性能の優れた高圧発生装置に仕上げる。尚、伸び特性（Fig. 2横軸）が小さく、こうした手法が利用できない材料もあるので注意も必要である。

また、Table 1には、金属系の材料以外にポリマーも載っている。これらは、前述したように磁化測定用DACなどのテンション=ロッドとして利用され、それ程大きな引張り強さは要求されない。実際、外径9 mm、肉厚1 mmのシリンダー状のパーマックスの場合[6]、耐えうる荷重は約0.5トンである。その場合、キュレットサイズが0.5 mmのDACでは25 GPaの圧力発生が可能となる。ポリマーは繊維で強化されているFRPとは異なり、ポリマーそれ自身の分子鎖の複雑な絡み合いで強度を保っている。そのため、方向によらず均質な強度を示す。熱伝導性など金属系よりは劣るが、DACを利用した新たな装置開発などでの今後の提案が楽しみである。

圧力発生装置を作成するには、アンビルには圧縮特性に優れた材料が必要となる。例えば、DACではダイヤモンドであり、ピストン=シリンダー型装置でのピストンに使われるサファイヤや超硬合金がそれに該当する。Table 2に、典型的な材料の圧縮強さを与えてある。ピストン=シリンダー型装置の場合、最大発生圧力が2 GPa以下なら、金属系の材料でも対応できるが、それを越えるとセラミックス、焼結ダイヤやサーメット（セラミックスを金属相で結合した複合材料:超硬合金も含む）などが使われる。最近、NiCrAl合金とCuBe合金の2相セルで4 GPaを越える圧力も発生可能であるが、この場合、ピストンの強度不足が障壁になっている。即ち、装置効率を80%程度とすると、ピストンには、5 GPaを越える負荷が必要となり、非磁性の超硬合金では強度が足りない。

Table 3. Some physical properties of Cu-Be C1720, NiCrAl alloy, MP35N and Al alloy 7075.

Materials	Electrical Resistivity RT, $\mu\Omega\text{-cm}$	Magnetization RT 10^{-6}emu/g	Thermal Expansion Coeff. $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
CuBe C1720	6 - 8	<1*1	17
NiCrAl	60 - 70	<4*2	11 - 12
MP35N	100	<10*3	11.2
Al alloy 7075T6	6	<2	-

*1 ; This depends on the purity of additional elements.

*2 ; Aged alloy has 2 times larger value at low temperature.

*3 ; Large temperature dependence. About 10 times larger at low temperature.

4. 多重極限環境で使用している高圧容器材料の物理的・機械的特性

低温・強磁場中での高圧実験には、熱負荷が小さく到達温度が低いことや材料の磁化が小さいことなどが、高い発生圧力の他に考慮が必要となる。まず、最大発生圧と直接関連する引張り強さを上げるには、しばしば金属・合金に沢山の添加元素を加える。その結果、電気伝導度が増大したり、添加元素や析出物に依存する磁化の増大が起こる。さらに、材料に与えた塑性変形や時効処理が、実際どのように物質特性に影響を与えるか、理解しておくことも重要である。ここでは、銅ベリリウム合金や銅チタン合金、NiCrAl合金などについて、入手できた一部のデータを参考までにTable 3に紹介しておく。合金材料の特徴が伺い知ることができる。

Fig. 5(a)には、銅ベリリウム合金と銅チタン合金の

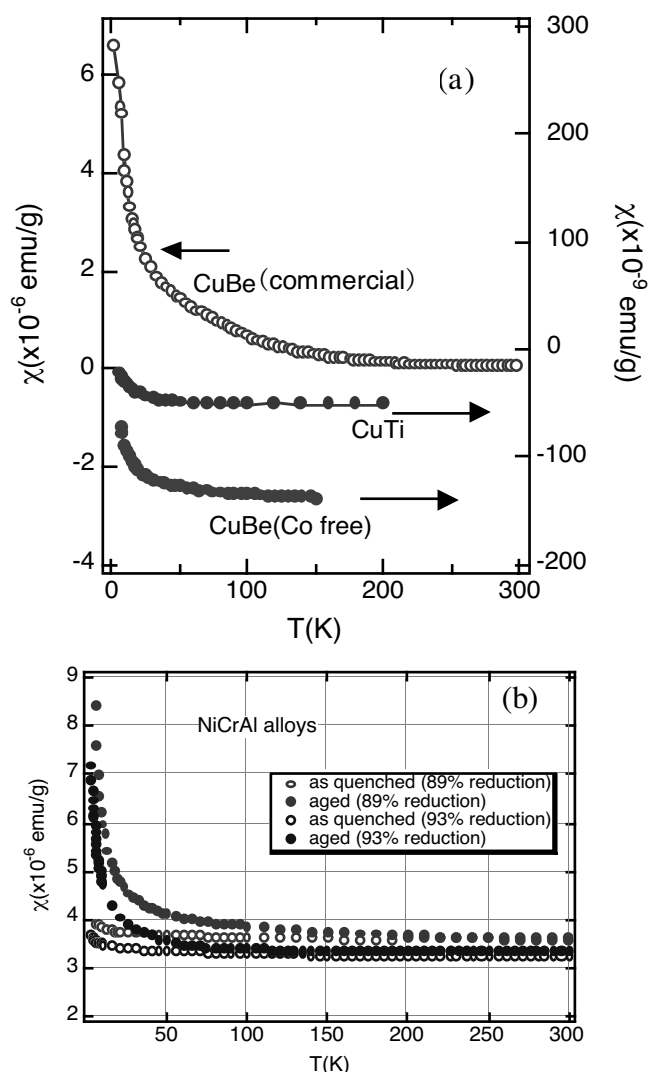


Fig. 5. Magnetic susceptibilities of (a) Cu-based alloys, Be-Cu C1720 (commercial and Co-free), Cu-3%Ti, and NiCrAl alloy.

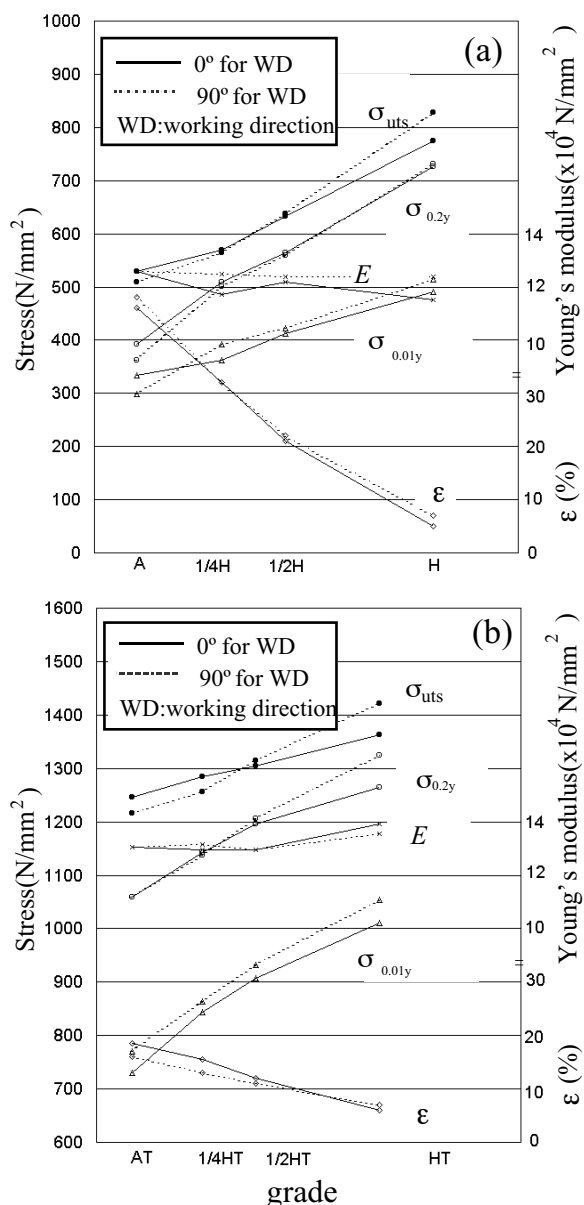


Fig. 6. Mechanical properties of Be-Cu C1720 alloy, (a) before aging, and (b) after aging at 315°C. σ_{uts} , $\sigma_{0.2\%}$, $\sigma_{0.01\%}$, E and ϵ represent the ultimate tensile strength, 0.2% offset yield strength, 0.01% yield strength, Young's modulus and elongation, respectively. The x-axis indicates the degree of cold work, e.g. A: annealed; H: fully hardened.

帯磁率が示されている。銅ベリリウム合金は、Fig. 3に示すように時効過程で析出する γ 相が均一に分散するように、通常0.2%余のCo+Niが添加されている。そのため、市販品 (commercial) は、低温で磁化の増加が認められる。コバルトフリー材は、Coの代わりに非磁性元素が添加され、磁化が低く抑えられている。この材料は、国内では生産されておらず、米国からの輸入されたもので詳細は不明である。なお、市販の銅ベリリウム合金のCoとNiの相対的な割合はロットによって異なるため、正確な帯磁率が必要な場合には、それぞれ時効前、時効後とに測定することが必要である。

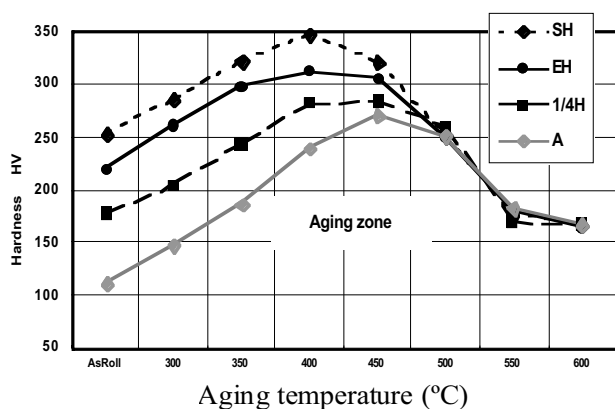


Fig. 7. Aging temperature dependence of Vickers hardness (H_V) of Cu-3%Ti alloy is shown as a function of degree of cold work. Alloy was kept for 90 min. at each temperature. See text for the degree of cold work.

銅チタン合金は、銅ベリリウム合金と比較すると単純な2元系であり、そのため、磁化率も極めて低く、また電気伝導性にも優れている。そのため比熱測定などには適したセルができるが、時間変動するような磁場中ではエディカレントがなかなか減衰せず使い方に注意も必要である。

NiCrAl合金の磁化率は、Fig. 5(b)に示すように、純Ti程度の値で未時効の材料は殆ど温度変化しないが、時効材では低温で幾分増加する。現在、この磁化が γ' 相(Ni_3Al)の析出に基づくものか、あるいは表面の酸化物に基づくかは明らかでない。

Fig. 6に、銅ベリリウムC1720合金の時効前後の機械的な性質が示してある[7]。溶体化処理されたA材を、冷間加工(H材)して時効することによって、材料の伸び特性は低下するが、強度の著しい増大をも

たらしことも明白である。

冷間加工が強さに顕著に影響するのはFig. 7に示すように銅チタン合金も同様である[8]。溶体化処理されたA材を基準に、その断面積の減少率で、20～40%加工された1/4H材、40～60%のEH、60～90%のSH材とでは時効による最高強度が1.3倍も異なる。時効温度が420°C以上では析出物(β 相: $TiCu_4$)の粗大化が起こり、強度が急速に低下する。

高压容器を繰り返し(経済的に)使用する場合には、幾分発生圧力が低下するが、加圧時の外径変化を常に測定し、歪が比例限界以内で収まるように注意する。特に銅ベースの合金を用いて自緊法などで作成した場合には、こうした管理を怠るとギリギリまで硬化されているために破壊限界を見逃すこともある。

次に、Fig. 8とFig. 9にNiCrAl合金とMP35Nの受け入れ材と時効処理材との応力-ひずみ曲線を示す。NiCrAl合金の受け入れ材は、溶解・鍛造後、組成の均一化のための溶体化処理として1200°Cで熱処理し、直ちに水焼入れされた材料でHRCも25以下で、旋盤などでの機械加工も容易である。一方、MP35Nは、購入品でその状態が明確ではないが、溶解・鍛造後の均一化処理のあと、50%以上の冷間加工が施されているようである。そのため、受け入れ材で既に硬度が高く(HRCで約50近い)、機械加工が難しいところが難点である。機械加工が済んだ部品を所定の温度で時効し、硬化させ実際の高压装置として利用することになる。図から明らかなように時効処理された状態では、両者とも比例限界が高くなり、強度は2 GPaを

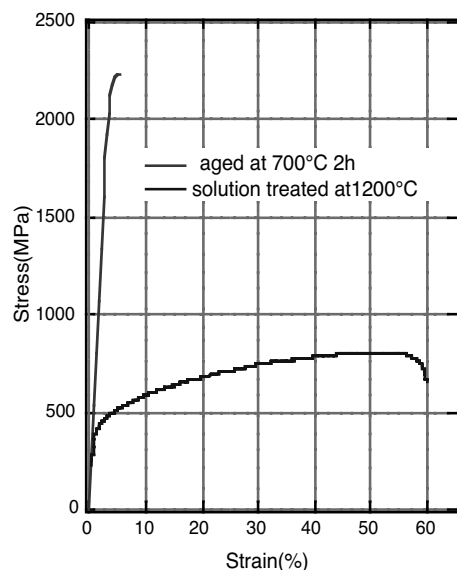


Fig. 8. Stress-strain curves of NiCrAl alloy.

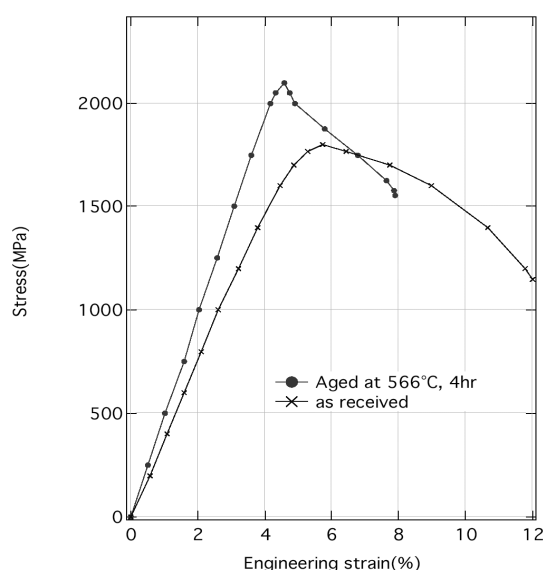


Fig. 9. Stress-strain curves of MP35N.

越える。しかし、靱性は十分ではない。ピストン=シリンダー型のクランプセルとしては、破壊に対する対策でもあるが銅ベリリウム合金でバックアップするなど2層型シリンダーにすることによって、材料の弱点を補い、3.5 GPa以上の優れた圧力発生装置として実用され始めている。

2層シリンダーを作成する場合、外層シリンダーには銅ベリリウム合金を使用することが多いが、その際、強度も高いH材(機械加工後時効するとシリンダーが変形することもある。そのため、加工が若干難しくなるが時効後に加工する方が精度は良い)が優れている。また、最大発生圧力の増大にともない、材料に関するさまざまなトラブルも経験する。その代表例が効率の問題である。ピストン=シリンダー型高压装置では駆動部は限られているので、関連する部品(シールリング等)の材質やその強度や摩擦などの問題を十分検討し、改善を進めることが肝心である。しかし、機械加工の腕の立つ職人を見出し(訓練し)、加工精度を高めることが材料問題と共に高压装置にとって宿命的な課題であると最近は痛感している。

5. おわりに

既存の教科書の内容となるべく重複を避けようと試みた。材料の物理特性などに関するデータは必ずしも完備されていなく、内容的にはピストン=シリンダー型圧力セルに偏って不満足なところもあるが、それは今後の課題にしたい。

ところで、材料の問題は適材適所が肝心である。即ち、材料の特性をよく理解し、自分の目的とする最善の実験データが得られるように、今後の装置設計に取り組んで欲しい。また、市販の材料では組成などの規格に幅が認められるため、厳密には特性がばらつく。こうした問題も装置開発にとって注意が必要なポイントである。

参考文献

- [1] 日本材料学会・高圧力部門委員会編：高圧実験技術とその応用，(丸善，1969)．
- [2] 箕村茂編：実験物理学講座 18・超高压，(共立出版，1988)．
- [3] M.Eremets: *High Pressure Experimental Methods*, (Oxford University Press, 1996)．
- [4] 竹下直：第42回高圧討論会講演要旨集，3B01, p.237 (2001)．
- [5] ポリペンコに関しては，日本ポリペンコ(株)のHP参照。
<http://www.polypenco.co.jp/>
- [6] パーマックスに関しては，Mississippi Polymer Technologies, inc のHPを参照。
http://www.mptpolymers.com/Japan/_company.html
http://www.maxdem.com/_company.html
- [7] 日本ガイシ(株)のHP参照。
<http://www.ngk.co.jp/MTL/index.html>
- [8] F. Sasaki (YAMAHA METANIX Corp.): private communication.

[2002 年 6 月 27 日受理]