非拡散性水素吸蔵による伸線強加工高強度鋼の 疲労強度低下と水素トラップサイトの活性化エネルギーの関係*

中谷正憲^{*1}, 箕島弘二^{*1}, 崎原雅之^{*2}

Relationship Between the Activation Energy of Hydrogen Trap Site and a Decrease in Fatigue Strength by Absorption of Irreversible Hydrogen in Cold-Drawn High Strength Steels

Masanori NAKATANI^{*3}, Kohji MINOSHIMA and Masayuki SAKIHARA

^{*3} Department of Mechanical Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

Fatigue tests have been conducted to investigate the influence of irreversible hydrogen and its activation energy for hydrogen desorption from trap site on the fatigue strength for cold-drawn high strength steels with different activation energy, but having the same chemical composition. Specimens were cathodically hydrogen charged, and internal hydrogen states were changed as follows: (a) non-charged sample and (b) the one that contained only irreversible hydrogen. Since the fatigue crack was initiated at internal inclusion or microstructural inhomogeneity, the fatigue strength was discussed based on the stress intensity factor calculated from stress and defect size. In the case of the sample with higher activation energy, 71.4 kJ/mol, irreversible hydrogen had no influence on the fatigue strength. In this case, the fracture surfaces of the sample with and without irreversible hydrogen were the same. However, for the sample with lower activation energy, 60.3 kJ/mol, the fatigue strength of the specimen having only irreversible hydrogen decreased compared with non-charged specimens. The fracture surface of the sample with irreversible hydrogen was brittle compared with that of non-charged sample. This indicates that the influence of irreversible hydrogen on the fatigue strength tends to become small with increasing activation energy for irreversible hydrogen desorption.

Key Words: High Strength Steel, Hydrogen Embrittlement, Fatigue, Irreversible Hydrogen, Inclusion, Activation Energy, Thermal Desorption Spectrometry (TDS), Cold Drawing

1. 結 言

高強度鋼は、使用環境中からの水素の侵入により水素ぜい化を生じることが知られており、多くの研究者によって、水素ぜい化機構⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾や発生・伝ばに及ぼす材料・環境因子に関して研究が行われてきた。近年、昇温水素分析技術の向上により、鋼中に吸蔵された水素は拡散性水素と非拡散性水素の2種類のエネルギー状態で存在し、静的荷重下においては拡散性水素のみが水素ぜい化に寄与し、非拡散性水素はほとんど影響しないことが報告されている^{(5), (6)}。したがって、限界拡散性水素量をもとに、水素ぜい化環境下における構造材の信頼性評価が行われている⁽⁷⁾。また、組織制御を用いて、非拡散性水素のトラップサイトとなり得るTiC⁽⁸⁾やVC⁽⁹⁾などの微細遷移金属炭化物を分散させ、

破壊が生じているき裂先端への水素の拡散を防ぐことを指針として、耐水素ぜい化特性に優れた材料の研究・開発が進められている。

しかし、筆者ら⁽¹⁰⁾の研究により、伸線強加工高強度鋼において、非拡散性水素のみを吸蔵した状態であっても、水素を吸蔵していない受入材に比べて疲労強度が低下し、その破面はぜい性的な様相を呈することが明らかになった。したがって、非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下は、前述の耐水素ぜい化特性に優れた材料の創製指針を根底から覆す問題であり、機械・構造物の信頼性を確保する上で、非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下の機構および影響因子の解明は急務である。

本研究では、非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下の機構解明を目的として、非拡散性水素トラップサイトの活性化エネルギーに着目し、それらの特性と非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下との関連について検討した。

* 原稿受付 2007年8月20日。

^{*1} 正員、大阪大学大学院工学研究科(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)。

^{*2} 大阪大学大学院工学研究科。

E-mail: k-minoshima@mech.eng.osaka-u.ac.jp

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材 供試材は、以下の式(1)で定義する伸線加工減面率 64%, 90% (以下 64%材および 90%材と称する) の冷間伸線加工を施した伸線強加工高強度鋼である。

$$\varphi = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで、 A_0 および A_1 はそれぞれ加工前と加工後の断面積である。64%材および 90%材の直径はそれぞれ 3.3 mm, 1.72mm である。化学成分および機械的性質をそれぞれ表 1, 2 に示す。両者ともに引抜方向に組織が引き伸ばされた強加工パーライト組織であり、伸線加工により組織異方性を有する。疲労試験にあたっては、長さ 170mm の試験片中央部に曲率半径 5mm の環状切欠きを研削加工により設けた後、表面加工層を取り除くために、64%材および 90%材の最小断面部直径がそれぞれ 1.6mm, 0.9mm となるように電解研磨により最終仕上げを施した。なお、応力集中係数はいずれも約 1.05 である。

2・2 実験方法 応力比 $R = 0$ 、繰返し速度 30Hz の正弦波波形を用いた疲労試験を実施した。試験には電気・油圧サーボ疲労試験機を用いた。疲労強度特性に及ぼす非拡散性水素の影響を調べるために、(1) 水素チャージを行っていない未チャージ材、(2) 試験片内の水素吸蔵量が飽和する (64%材: 9 時間, 90%材: 6 時間) まで予備水素チャージを施した後、乾燥空気 (露

点: -67°C) 中に 72 時間放置して拡散性水素を放出させ、非拡散性水素のみを吸蔵させた非拡散性水素吸蔵材の 2 種類の水素吸蔵状態の試料を用いた。なお、試験環境からの水素の侵入を防ぐため、試験は乾燥空気 (露点: -67°C) 中で実施した。試験片はいずれの場合も試験片最小断面部で破断した。疲労試験後には、すべての試験片に対して電界放射型走査電子顕微鏡による破面観察を行った。

水素チャージはカソード電解法により、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液 (0.2mol/L CH_3COOH + 0.17mol/L CH_3COONa , pH=4.8) 中で、試料に対して 500A/m² の電流を印加することで行った。また、水素チャージを施した試料の水素吸蔵特性を把握するために昇温水素分析を行った。測定には検出部に四重極質量分析計をもつ昇温脱離ガス分析装置 (Thermal Desorption Spectrometry: TDS) を用いた。加熱は 100°C/h の定速昇温とし、測定温度範囲は室温~500°C とした。

3. 実験結果および考察

3・1 水素吸蔵特性 水素チャージを施した 64%材および 90%材に対して昇温水素分析を行い、水素吸蔵特性を調べた。64%材および 90%材の水素放出曲線をそれぞれ図 1(a), (b) に示す。両供試材の水素放出挙動について、以下のような共通点が見られる。図中の点線で示すように受入材のままでは、水素放出はほとん

Table 1 Chemical composition (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.96	0.19	0.69	0.017	0.060	0.21
Ni	Cr	Al	N	O	Fe
0.07	0.2	0.011	0.0117	0.0013	bal.

Table 2 Mechanical properties.

Reduction in area by drawing [%]	Tensile strength [MPa]	0.2% offset yield strength [MPa]	Elongation [%]
64	1728	1400	3.6
90	2395	2000	2.5

(a) Reduction in area by drawing: 64%

(b) Reduction in area by drawing: 90%

Fig. 1 Hydrogen evolution rate as a function of temperature measured by TDS.

ど見られないが、水素チャージを施すと、一点鎖線で示すように、2つの水素放出ピークが明瞭に現れている。一方、水素チャージ後72時間乾燥空气中に放置すると、破線で示すように水素チャージ直後に低温側に存在した水素放出ピークは消滅した。高温側の水素放出ピークは水素チャージ直後から時間経過によりわずかに減少するものの、168時間乾燥空气中に放置した結果を実線で示すように、72時間経過以降は水素放出ピークの減少は見られない。以上から、低温側の水素放出ピークを拡散性水素、高温側の水素放出ピークを非拡散性水素の放出と対応づけることができる。

水素チャージ直後の水素放出曲線において150°C以下で放出される水素を拡散性水素、水素チャージから72時間経過後も残存する水素を非拡散性水素と仮定して吸蔵量を計算したところ、64%材では拡散性水素が1.68ppm、非拡散性水素が0.84ppmであるのに対して、90%材ではそれぞれ3.41ppm、1.21ppmであった。伸線加工減面率の増加に伴って、拡散性水素、非拡散性水素ともに吸蔵量は増加する傾向にあり、伸線加工によりトラップサイトが増加したことを意味している。

つぎに、水素のトラップサイトの活性化エネルギーを調べるため、昇温水素分析において昇温速度 α を50, 100, 200K/hと変化させて水素放出特性を調べた。これらの水素放出ピーク温度の昇温速度依存性から、(2)式で示すChoo-Leeの式⁽¹¹⁾より水素トラップサイトの活性化エネルギーを算出することができる。

$$\frac{\partial \ln(\alpha/T_c^2)}{\partial (1/T_c)} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

ここで、 α : 昇温速度[K/h]、 E_a : 活性化エネルギー[kJ/mol]、 T_c : 水素放出ピーク温度[K]、 R : 気体定数である。64%および90%材における $\ln(\alpha/T_c^2)$ と $1/T_c$ のアレニウスプロットをそれぞれ図2(a)、(b)に示す。また、このアレニウスプロットの傾きから算出した64%材および90%材の活性化エネルギーを表3に示す。拡散性水素のトラップサイトの活性化エネルギーに変化はほとんど見られない。一方、非拡散性水素についてみると、90%材の活性化エネルギーは64%材のそれに比べて11kJ/mol程度上昇しており、伸線加工に伴ってトラップサイトが安定化していると言える。転位における水素トラップの活性化エネルギーは、Chooら⁽¹¹⁾および高井ら⁽¹²⁾がそれぞれ26.8, 28.1kJ/molと報告している。本研究で得られた拡散性水素の活性化エネルギーの値もこれらの値と近いことから、本供試材における拡散性水素のトラップサイトは転位であると考えられる。また、伸線加工度の増加に

伴って、材料内部の転位密度は増加すると考えられるが、活性化エネルギーの値に大きな変化が見られないことから、転位をトラップサイトとした場合の活性化エネルギーは伸線加工の減面率が64%と90%の間では、減面率には依存しないといえる。

一方、高温側の水素放出ピークに関して、高井ら⁽¹³⁾は、伸線加工を受けたフェライト/セメンタイト界面であると報告している。非拡散性水素のトラップサイトであるフェライト/セメンタイト界面と伸線加工の関係について、Makiiら⁽¹⁴⁾はパー

(a) Reduction in area by drawing: 64%

(b) Reduction in area by drawing: 90%

Fig. 2 Relationship between $\ln(\alpha/T_c^2)$ and $1/T_c$.

Table 3 Activation energy measured by TDS.

Reduction in area by cold-drawing [%]	Activation energy [kJ/mol]	
	Diffusive hydrogen	Irreversible hydrogen
64	28.7	60.3
90	29.4	71.4

ライト鋼線から電解抽出したセメンタイトを電子顕微鏡で観察し、セメンタイトがナノスケールの微細組織を有していることを示しており、非拡散性水素のトラップと何らかの関係があると考えられるが、詳細については不明である。

3・2 疲労強度特性 64%材および90%材のS-N線図を図3に示す。繰返し数が 10^7 cyclesを超えても破断しなかった試験結果には右矢印を付している。また、 10^7 cycles 負荷しても破断しなかった試験片については、引き続き応力を増加させて疲労試験を実施した。図中のアルファベット(a, b, c, ...)は、この試験における同一の試験片であることを示している。64%材と90%材を比べると、伸線加工量の増加により、疲労強度が向上していることがわかる。しかしながら、疲労寿命のばらつきが大きく、S-N曲線から非拡散性水素吸蔵によ

る疲労強度低下の有無を判断することは困難である。本研究における疲労破壊の起点は、90%材では材料内部の介在物、64%材では介在物または図3(a)で*印を付して示す組織割れ^{(15), (16)}であり、それらの欠陥寸法のばらつきが疲労寿命のばらつきの原因になったと考えられる。そこで、欠陥をき裂とみなし、村上の式⁽¹⁷⁾を用いて、欠陥寸法を考慮に入れた応力拡大係数により疲労寿命を評価した。

図4に64%材および90%材における破壊起点となった初期欠陥に対する応力拡大係数範囲 ΔK_{ini} と破断寿命 N_f の関係を示す。破壊起点が組織割れであるものには*印を付して示している。64%材においては、介在物起点と組織割れ起点の2種類が観察されたが、未チャージ材の ΔK_{ini} - N_f 関係は起点の種類によらず図中の破線でほぼ近似されること、破面様相にも違いが見られなかったことから、

Fig. 3 Influence of irreversible hydrogen on S-N curves.

Fig. 4 Influence of irreversible hydrogen on relationship between ΔK_{ini} and N_f .

破壊起点の相違が疲労強度特性に及ぼす影響は小さいものと考えられる。また、 10^7 cycles を疲労限と見なして求めた 64%材と 90%材の未チャージ材の下限界値を比較すると、伸線加工により下限界が低下する傾向にあった。

つぎに、それぞれの供試材における非拡散性水素の疲労強度に及ぼす影響についてみると、64%材では、図 4(a)に示すように、同一の N_f を与える非拡散性水素吸蔵材の ΔK_{th} は縦線を付したデータ点を除くと、未チャージ材に比べて低下している。特に、 10^7 cycles に近い長寿命域において、非拡散性水素吸蔵により疲労強度が低下する傾向にある。なお、非拡散性水素吸蔵材では組織割れ起点の場合に疲労強度低下が大きく現れる傾向が見られた。しかし、後述するように、いずれの起点の場合も未チャージ材とは異なった破面様相を呈していたこと、先に報告⁽¹⁰⁾した伸線強加工共析鋼においては介在物を起点としていたが、この場合も非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下を生じたことから、64%材の場合も起点の種類によらず、非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下が生じるものと考えられる。

また、図 4(a)中の縦線を付した非拡散性水素吸蔵材のデータ点は、他の試験片に比べて疲労強度が大きな値を示している。本試料の場合を除いて、未チャージ材、非拡散性水素吸蔵材いずれの場合も、起点となった介在物あるいは組織割れの欠陥面積は $40 \sim 65 \mu\text{m}^2$ であったのに対して、この場合の起点となった介在物の大きさは $132 \mu\text{m}^2$ と極めて大きいことが他の試料の場合と異なった。また、詳細は後述するが、破面観察の結果、他の非拡散性水素吸蔵材と同様にぜい性的な破面様相であったことから、非拡散性水素が疲労破壊に影響を及ぼしていたものと考えられる。このように破面様相には非拡散性水素の影響が見られながらも、他の非拡散性水素吸蔵材に比べて疲労強度が大きくなった要因としては、介在物近傍の残留応力の差異が挙げられる。すなわち、介在物寸法が大きい場合は小さい場合に比べて、伸線加工により生じる介在物近傍の伸線方向の圧縮残留応力は FEM 解析によれば大きくなる^{(18),(19)}。したがって、介在物寸法が特に大きい場合は、介在物に有効に働く応力は小さくなり、その結果、疲労強度が大きくなったものと考えられる。

一方、図 4(b)に示す 90%材では、若干ばらつきが見られるが、非拡散性水素吸蔵材と未チャージ材はほぼ同一のばらつき帯の中にあり、両者の疲労強度特性はほぼ同一であると見なせる。一般に、

材料の降伏応力が高くなるほど水素ぜい化に敏感になることが知られている。したがって、本研究で用いた供試材では 90%材のほうが高強度であり、水素ぜい化の影響を受けやすいと考えられる。しかしながら、降伏強度が低い 64%材において、非拡散性水素吸蔵量が小さいにもかかわらず、疲労強度が低下した。それぞれの活性化エネルギーとあわせて考えると、非拡散性水素のトラップサイトの活性化エネルギーが小さいほど、非拡散性水素吸蔵による疲労強度の低下が生じやすくなったものと考えられる。

3・3 疲労破面観察 疲労試験により得た内部破壊起点近傍の破面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM: 日立製作所, S-4500) により詳細に観察した。図 5, 6 に 64%材および 90%材の破面観察例を示す。破壊発生起点は、64%材では、介在物または図 5(a-1), (b-1)に示すような起点近傍に傾斜を伴う組織割れの 2 つが観察された。この 2 つの破壊モードは、水素吸蔵状態に依存せず、未チャージ材および非拡散性水素吸蔵材の双方で確認された。EPMA を用いてこの組織割れの成分分析を行ったが、母地との相違は見られなかった。また、集束イオンビーム装置を用いて、破面上の組織割れの縦断面を FIB 加工により現出し、5%ナイタルでエッチングを施した後、縦断面を SEM で観察したところ、周囲の強加工パーライト組織とは異なる微細組織が観察された。このような組織割れが起点となった疲労破壊は他にも報告^{(15),(16)}されているが、詳細については明らかになっていない。一方、90%材においては、そのような組織割れを起点とする場合は見られず、いずれも介在物が起点であった。

つぎに、非拡散性水素の影響についてみると、64%材では、図 5(a-2)で示すように、未チャージ材では微細な凹凸を有する領域と平坦な領域が混在した破面様相を呈している。一方、図 5(b-2)で示す非拡散性水素吸蔵材においては、強加工パーライト組織に依存する、ぜい性的な破面が支配的であり、未チャージ材に比べて起伏のある破面となっている。90%材では、破面そのものは組織に対応した破面様相を呈しているが、未チャージ材と非拡散性水素吸蔵材の破面の差は見られない。以上の破面様相は、 $\Delta K_{th} - N_f$ 関係において、64%材では非拡散性水素吸蔵により疲労強度低下が生じ、90%材では疲労強度特性に変化が見られなかったことと対応していると言える。

3・4 非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下と活性化エネルギーの関連 一定荷重負荷試験のような静的荷重下および低ひずみ速度引張試験のような準静的荷重下においては、拡散性水素が水素ぜい化の主要因子であり、非拡散性水素は強度特性に影響を及ぼさないことが知られている^{(5), (10)}。これは拡散性水素が室温においても自由に材料内を拡散するのに対して、非拡散性水素はトラップサイトに強くトラップされて拡散できないため、水素ぜい化には関与しないと考えられている⁽⁵⁾。しかしながら、前報⁽¹⁰⁾や本研究での64%材のように、非拡散性水素を吸蔵した条件下においても疲労強度が低下することが明らかになった。この疲労強度低下は、非拡散性水素がトラップサイトから脱離し、応力誘起拡散によりき裂先端へ集積することで水素ぜい化を生じたためと考えられる。繰返し荷重下において、強くトラップされた非拡散性水素がトラップサイトから脱離する要因としては、繰返し荷重による力学的エネルギーやそれに伴う熱エネルギー、き裂先端での転位の駆動などが考えられる。

先に述べたように、64%材の場合は非拡散性水素の影響を受けて疲労強度の低下が生じたのに対して、90%材では非拡散性水素の影響が見られないという結果が得られた。前述のように、64%材と90%材の非拡散性水素吸蔵量はそれぞれ0.84ppm、1.21ppmであり、90%材のほうが多く吸蔵しているにも関わらず非拡散性水素の影響は小さく、非拡散性水素吸蔵量のみに依存する現象ではないと考えられる。非拡散性水素による疲労強度低下はトラップサイトからの水素の脱離を要する現象と考えられることから、脱離の容易さを支配するトラップサイトの活性化エネルギーが非拡散性水素の吸蔵条件下における疲労強度特性を支配する重要な因子の一つと予測される。3・1節で述べたように、非拡散性水素の影響が見られなかった90%材の活性化エネルギーは、非拡散性水素吸蔵により疲労強度低下を生じた64%材の活性化エネルギーより約11kJ/mol高い値を示した。したがって、非拡散性水素のトラップサイトの活性化エネルギーがより大きい、すなわち、より安定なトラップサイトの場合のほうが非拡散性水素の影響が現れにくい結果となったものと考えられる。これは、上述したトラップサイトの脱離の機構と関連しているものと考えられるが、活性化エネルギーの影響も含め、さらに詳細な機構については今後の検討課題である。

以上のように、変動応力下において耐水素ぜい化特性に優れる材料の開発指針としては、従来の非拡散性水素トラップサイトの生成に加えて、そのトラップサイトの活性化エネルギーが重要となり、活性化エネルギーのより大きい、水素の安定なトラップサイトがより有効であると考えられる。

4. 結 言

非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下と非拡散性水素トラップサイトの活性化エネルギーの関係について検討するため、活性化エネルギーの異なる伸線強加工高強度鋼を供試材として、疲労試験を実施した。得られた結果をまとめると以下のようである。

- (1) 伸線加工における減面率が64%および90%の強加工高強度鋼の拡散性水素のトラップサイトの活性化エネルギーは、それぞれ28.7kJ/mol, 29.4kJ/molと求まり、減面率によらず同程度の値を示した。
- (2) 非拡散性水素の場合は、加工度の増加に伴ってトラップサイトの活性化エネルギーは上昇し、伸線加工度の上昇とともにトラップサイトは安定化すると考えられる。
- (3) 初期欠陥応力拡大係数範囲 ΔK_{II} を用いて破断寿命の評価を行った。非拡散性水素の活性化エネルギーが60.3kJ/molの64%材では、非拡散性水素による疲労強度低下が見られた。一方、活性化エネルギー71.4 kJ/molの90%材では非拡散性水素吸蔵の前後で疲労強度特性に変化は見られなかった。
- (4) 疲労強度低下が生じた64%材では、非拡散性水素を吸蔵することで、受入れ材に比べて組織に対応したぜい性的な破面様相に変化した。一方、疲労強度特性に差が見られなかった90%材では、破面様相にも大きな変化は見られず、 $\Delta K_{II}-N_f$ 関係と破面様相には対応関係が見られた。
- (5) 非拡散性水素吸蔵による疲労強度低下には非拡散性水素トラップサイトの活性化エネルギーが関係しており、活性化エネルギーが高いほど繰返し荷重下においても耐水素ぜい化特性に優れる結果となった。

参 考 文 献

- (1) Oriani, R. A. and Josephic, P. H., Testing of the Decohesion Theory of Hydrogen-Induced Crack Propagation, *Scripta Metallurgica*, Vol. 6 (1972), pp. 681-688.
- (2) Birnbaum, H. K. and Sofronis, P., Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity — a Mechanism for Hydrogen-Related Fracture, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 176 (1994), pp. 191-202.

- (3) Tetelman, A. S. and Robertson, W. D., Direct Observation and Analysis of Crack Propagation in Iron-3% Silicon Single Crystals, *Acta Metallurgica*, Vol. 11 (1963), pp. 415-426.
- (4) Nagumo, M., Ishikawa, T., Endoh, T. and Inoue, Y., Amorphization Associated with Crack Propagation in Hydrogen-Charged Steel, *Scripta Materialia*, Vol. 49 (2003), pp. 837-842.
- (5) Takai, K. and Watanuki, R., Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High-Strength Steels, *ISIJ International*, Vol. 43, No. 4 (2003), pp. 520-526.
- (6) Suzuki, S., Ishii, N. and Tsuchida, Y., Diffusible Hydrogen Behavior in Pre-strained High Strength Steel, *Journal of the Iron & Steel Institute of Japan*, Vol. 80, No. 11 (1994), pp. 855-859.
- (7) Yamasaki, S. and Takahashi, T., Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels, *Journal of the Iron & Steel Institute of Japan*, Vol. 83, No. 7 (1997), pp. 454-459.
- (8) Wei, F. G., Tsuchida, T. and Tsuzaki, K., Hydrogen Trapping in Quenched and Tempered 0.42C-0.30Ti Steel Containing Bimodally Dispersed TiC Particles, *ISIJ International*, Vol. 43, No. 4 (2003), pp. 539-547.
- (9) Tsuchida, T., Hara, T. and Tsuzaki, K., Relationship between Microstructure and Hydrogen Absorption Behavior in a V-bearing High Strength Steel, *Journal of the Iron & Steel Institute of Japan*, Vol. 88, No. 11 (2002), pp. 771-778.
- (10) Minoshima, K., Nakatani, M., Sugeta, A. and Sakihara, M., Influence of Internal Hydrogen State on the Fatigue Behavior in Cold-Drawn High-Strength Steel, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 73, No. 725 (2007), pp. 118-124.
- (11) Choo, W. Y. and Lee, J. Y., Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron, *Metallurgical Transactions, Series A*, Vol. 13A(1982), pp. 135-140.
- (12) Takai, K., Nozue, S. and Kohata, T., Microstructures and Hydrogen Trapping Sites in High-Strength Steels, *Current Advances in Materials and Processes*, Vol. 15, No. 3 (2002), pp. 1020-1023.
- (13) Takai, K., Yamauchi, G., Nakamura, M. and M. Nagumo, Hydrogen Trapping Characteristics of Cold-Drawn Pure Iron and Eutectoid Steel Evaluated by Thermal Desorption Spectrometry, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 62 No. 3 (1998), pp. 267-275.
- (14) Makii, K., Yaguchi, H., Kaiso, M., Ibaraki, N., Miyamoto, Y. and Oki, Y., Influence of Si on Nano Sub-Structure of Cementite Lamellae in Pearlitic Steel Wires, *Scripta Materialia*, Vol. 37, No. 11 (1997), pp. 1753-1759.
- (15) Toriyama, T., Murakami, Y., Yamashita, T., Tsubota, K. and Furumura, K., Inclusion Rating by Statistics of Extreme for Electron Beam Remelted Super Clean Bearing Steel and Its Application to Fatigue Strength Prediction, *Journal of the Iron & Steel Institute of Japan*, Vol. 81, No. 10 (1995), pp. 1019-1024.
- (16) Abe, T., Furuya, Y. and Matsuoka, S., 10^{10} -Cycles Fatigue Properties for a Series of SUP7 Spring Steels, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 70, No. 696 (2004), pp. 1050-1057.
- (17) Murakami, Y., Kodama, S. and Konuma, S., Quantitative Evaluation of Effects of Nonmetallic Inclusions on Fatigue Strength of High Strength Steel, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 54, No. 500 (1988), pp. 688-696.
- (18) Norasethasopon, S. and Yoshida, K., Finite Element Simulation of Inclusion Size Effects on Copper Shaped-Wire Drawing, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 422 (2006), pp. 252-258.
- (19) Nakatani, M. and Minoshima, K., unpublished data.