

AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E APLICAÇÕES EM ÓLEO E GÁS: UMA REVISÃO INCLUINDO A NOVA OFERTA DA ARCELORMITTAL

Dr. Jacques CHARLES, ARCELOR MITTAL, G.M. GLOBAL RESEARCH STAINLESS;
Dr. Ricardo Augusto FARIA, ARCELORMITTAL, INOX BRASIL

Resumo

Aços inoxidáveis duplex são materiais de interesse para pesquisadores, produtores de aço, fabricantes e usuário final. Apresentam desafios técnicos, propriedades importantes e excelente relação custo/propriedades, em particular, mercados críticos como indústrias químicas e petroquímicas. Objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão das diversas contribuições científicas ao longo destes 25 anos tratando de: microestrutura e propriedades mecânicas, soldabilidade, resistência à corrosão e propriedades em serviço. Inoxidáveis duplex "padrão" (2304, 2205 2507 (Cu, W)) foram confirmados como aços com desempenhos notáveis por mais de 20 anos em aplicações de serviço, em particular, aplicações de petróleo e gás. Novas séries incluem os "Lean" duplex dedicados a mercados de grande volume e outros "nichos" específicos de mercados.

Aços duplex começam a ser produtos bem estabelecidos com crescimento anual de dois dígitos graças à produção de novos tipos e produtos (bobinas e barras) visando substituição de 3XX e aços carbono patináveis em aplicação estrutural. Este artigo apresenta, também, os desenvolvimentos da ArcelorMittal na família duplex, como: um novo aço "Lean" duplex sem molibdênio, e aços de menor espessuras na Europa e no Brasil.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex, Mercados e Aplicações, Química, Metalurgia, Propriedades Mecânicas, Propriedades de Resistência à Corrosão, Soldabilidade.

Duplex stainless steels are interesting for researchers, steel producers, fabricators and final users. They present diversified technical challenges and attractivity in service properties with excellent cost/properties ratios particularly in critical markets: chemical and petrochemical industries. This paper presents a review of many scientific contributions presented along 25 years concerning structure and mechanical properties, weldability, corrosion resistance properties

dealing with in service properties. "Standard" duplex (2304, 2205 and 2507 (Cu, W,...)) were confirmed as very valuable grades with outstanding performances confirmed by more than 20 years successful in service applications, like oil & gas applications. New grades including "lean" duplex are dedicated to volume oriented markets and some "niche" grades (specific markets). Duplex grades are well established products particularly suitable for corrosion resistance applications and a two digit yearly growth thanks to the production of new grades and production ranges (coils and bars) targeting the replacement of more costly 300' series and rusty carbon steel for structural application. This paper outlines the latest developments of duplex family in ArcelorMittal: New lean duplex grade Mo free and thinner gauges in Europe and Brazil.

Key-words Duplex Stainless Steel, Market and Application, Mechanical Properties, Metallurgy, Chemistries, Corrosion Resistance Properties, Weldability.

1 - Introdução

As primeiras conferências internacionais sobre duplex (St Louis/EUA/82 e Den Hague/NL/86) foram focadas, principalmente, em aspectos "científicos" devido ao caráter metalúrgico (precipitação de fases, resistência à corrosão, propriedades mecânicas). Principais aplicações: Indústria de Óleo e Gás. A Conferência de BEAUNE 91/França foi a primeira conferência a mesclar aplicações científicas e de mercado. Novos aços com maior adição de nitrogênio foram apresentados⁽¹⁾. Foram propostos valores de PREN entre 33 e 36 e recomendados aços sem fase sigma e com nível mínimo de 3%Mo.

Duplex 2304 para aplicações marginais e super duplex SAF 2507, UR 52N+, Zeron 100 (PREN de 40) para as aplicações mais severas, inclusive nas zonas marítimas foram reprojetoados.

As conferências de York/94, Maestricht/97 e Veneza/2000 obtiveram êxito com retorno crescente de informações sobre experiências

práticas⁽²⁻³⁾. A maioria das aplicações ainda estava relacionada à chapa quarto e aos tubos. Este artigo inclui uma revisão das contribuições científicas e técnicas apresentadas na mais recente Conferência Internacional de Duplex realizada em Grado, Itália (Junho/2007). A conferência mostrou uma mistura excelente de contribuições científicas significantes e de apresentações técnicas envolvendo experiências de campo em muitas áreas de aplicações, dando ênfase ao aparecimento do Lean duplex.

2 – Duplex e aplicações de mercado

A produção mundial dos aços duplex representa em torno de 200kt, ou seja, menos de 1% da produção total de inox, embora sua produção tenha crescido mais de 100% na última década. Os principais tipos de produto e aplicações de mercado são apresentados na Fig. 1



Fig. 1: Principais produtos e aplicações do inox duplex em 2004 .(Fonte: ISSF)

Os super duplex (2507 Cu,W) e os Lean Duplex (2304 e 2101) representam, cada um, em torno de 10% da produção total de duplex. Espera-se que o Lean Duplex substitua os aços 304/316

em mercados de volume. Se a produção de bobinas for obtida com alta produtividade e qualidade, a utilização de Duplex crescerá rapidamente. Outro mercado potencial poderia ser duplex na forma de barra.

A evolução do custo de matéria-prima em 2006/2007 (Fig. 2), particularmente o níquel, teve um impacto drástico na produção de extraligas dos aços 304 e 316 que passaram a ser mais altos que o material de base. Inoxidável ferrítico pouco afetado por esses efeitos torna-se uma solução economicamente viável. Isto está relacionado às aplicações de baixa espessura, devido a limitações de soldabilidade.

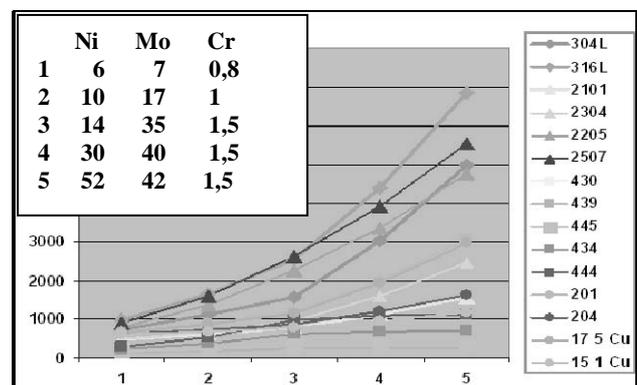


Fig. 2: Evolução do custo da matéria-prima US\$/ton entre os anos 2004 a 2007⁽⁵⁾.

Embora o preço do níquel tenha caído recentemente de 50 para 33-25 US\$/t, o Duplex permanece como resposta muito competitiva ao preço de materiais mais grossos. A substituição de 316 pelo 2205 é, agora, levada em consideração: aço mais barato com maior resistência à corrosão e propriedade mecânica. Mesmos resultados são notados para o duplex 2304 (versus 304 e 316) e os novos Lean Duplex (2101 ou 2202) com menor teor de liga dos elementos mais caros (Ni, Mo). Isto fornece novas forças motrizes poderosas para um aumento adicional na utilização do duplex em novas aplicações.

3 – Aços Duplex: passado e presente

Desenvolvimento da produção do duplex 2205, incluindo produtos laminados a frio, tem sido feita no grupo ArcelorMittal, incluindo algumas experiências no Brasil (Usina de Timóteo). Os aços desenvolvidos recentemente estão em ambos os lados do duplex padrão 2205. Uma primeira família está relacionada aos chamados

Lean Duplex, tendo um nível mais baixo de molibdênio, adição de níquel e complementares de manganês, outro estabilizante da austenita. Os novos aços também tiveram o teor de nitrogênio aumentado devido seu baixo custo e sua melhoria na estabilidade dos inox austeníticos e resistência à corrosão (Fig. 3). Os objetivos principais desses aços é uma substituição parcial dos aços 316 e 304.

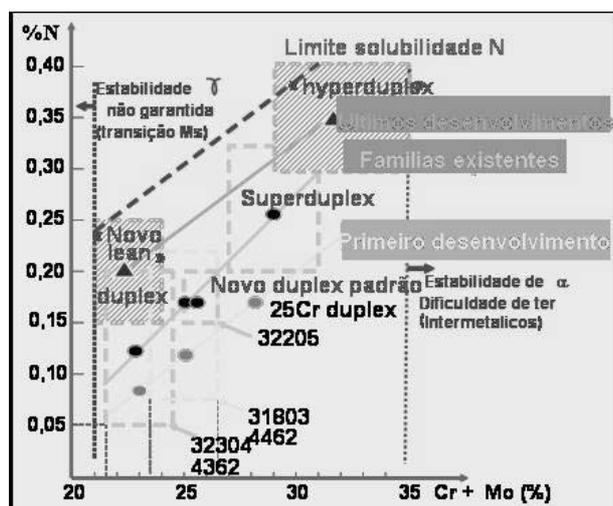


Fig. 3: Os Duplex recentemente criados tiveram o seu teor de nitrogênio aumentado⁽²⁾.

Alguns desses aços ainda têm teores altos de molibdênio combinados a adição de níquel. Os Lean Duplex podem ser restritos àqueles sem nenhum molibdênio e teor de níquel inferior a 3%. Entre os Lean Duplex, a ArcelorMittal está desenvolvendo os aços 2304 e mais recentemente o aço 2202. Hiper-duplex foram desenvolvidos recentemente com resistência à corrosão e estabilidade estrutural maior que o 2507. As forças motrizes são a adição mais elevada de cromo e nitrogênio e possível substituição parcial de molibdênio através da mistura molibdênio + tungstênio, o que pode contribuir para estabilizar o aço e fornecer menor sensibilidade à precipitação intergranular de fases quando aquecido. Isto está relacionado principalmente a duplex com teor mais alto de molibdênio.

4 – Estabilidade estrutural dos aços duplex

Os diagramas da fase típica dos Duplex são apresentados nas Figuras 2 e 3. As regiões de precipitação estão claramente relacionadas às adições de molibdênio, cromo e tungstênio. Estes elementos tornam os aços mais propensos

a transformar a ferrita em fases intermetálicas (sigma, chi...), nitretos, carbonetos, ou mesmo em baixas temperaturas em α prima (decomposição espinoidal).

Duplex 25%Cr é muito sensível à transformação da fase, ou seja, de ferrita para sigma frágil. Eles precisam de energia de soldagem controlada quando soldados e a maioria dos tratamentos térmicos são acompanhados por resfriamento a água. Entretanto, os Lean Duplex são muito estáveis ao levar em consideração a precipitação da fase sigma, sendo necessárias mais de 10 horas de tratamento.

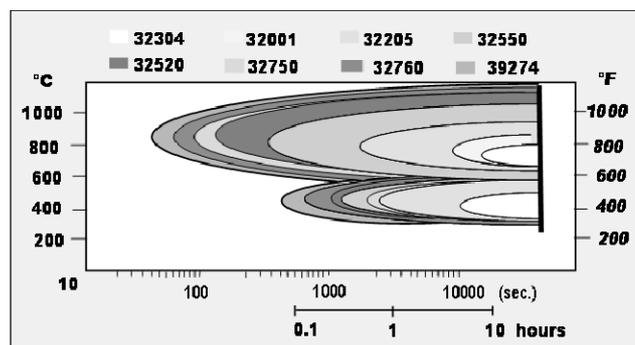


Fig. 4: Diagrama isotérmico de fase típica dos Duplex⁽⁴⁾.

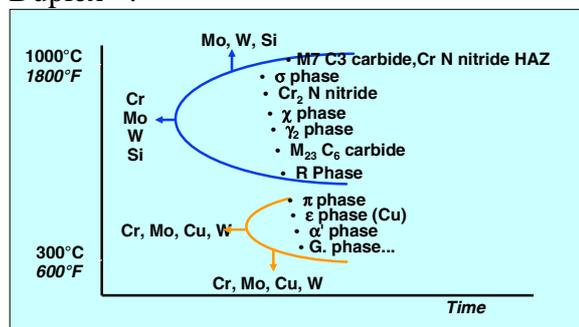


Fig. 5: Precipitação de fase típica que pode ocorrer em aços duplex⁽⁴⁾.

A maioria dos aços Duplex solidifica no modo ferrita e sofre uma transformação parcial de ferrita/austenita, cujas frações estão claramente ligadas à composição e temperatura. Como resultado, as microestruturas e propriedades na temperatura ambiente estão bem relacionadas à temperatura de recozimento, ou seja, temperatura mais elevada produz maior teor de ferrita e propriedade inferior de tenacidade⁽⁶⁾.

4.2) Precipitações de alta temperatura.

Para a maioria dos duplex foi confirmado que a fase sigma obtida da decomposição eutetóide da austenita é a fase frágil mais comum observada.

Sua composição típica é 60Fe30Cr7Mo3Ni (2205). A fase sigma precipita com a fase γ_2 que é uma fase austenítica com valor de PREN inferior a matriz, tipicamente 36 em vez de 42 para um aço super-duplex. Fase chi é observada frequentemente como precipitação intermediária antes de transformar na fase sigma. As fases sigma e chi têm um efeito de fragilização forte enquanto que a fase γ_2 reduz as propriedades de resistência à corrosão do aço.

Sabe-se que adições de tungstênio estabilizam a fase sigma a altas temperaturas. É observado que, após tratamento isotérmico a longo prazo, a quantidade da fase sigma é reduzida comparado a um aço ao molibdênio com adição equivalente a molibdênio + tungstênio onde parte do teor de Mo é substituída por adições de tungstênio.

Aços Hiper-duplex desenvolvidos recentemente, com PREN maior que 45, combinam adições de Cr+Mo+W muito altas com adições elevadas de nitrogênio (0,4% peso). Altas temperaturas de recozimento são necessárias para esses aços e deve ser considerado para espessuras mais finas. Formação de Cr_2N e carbonetos (M_7C_3 , M_{23}C_6) é também esperada durante tratamento térmico a alta temperatura.

Para os Lean Duplex sem molibdênio, a precipitação das fases sigma/chi precisa de maior tempo de permanência (quase 10 horas) e precipitação de nitretos, particularmente nos aços recentemente criados com teor de nitrogênio mais altos, pode ser a primeira força motriz para reduzir as propriedades de corrosão e tenacidade para aquecimento entre 600/850°C. Duplex sem teor de molibdênio pode ser considerado como uma microestrutura muito estável ao levar em consideração tratamento térmico padrão incluindo recozimento. O resfriamento ao ar pode até ser considerado para algumas aplicações e produtos mais espessos para as condições de recozimento e resfriamento com água. Lean Duplex (2101) apresentou precipitação de nitretos depois de um tempo de permanência de 45 minutos na faixa 650/750°C. Isto explica porque propriedades de tenacidade são reduzidas para valores finais inferiores a 50 J observados nessas condições⁽⁶⁾.

4.3) Precipitação de fase na faixa 550/300 /20°C com efeito de endurecimento da ferrita Precipitações em baixa temperatura

Como a solubilidade de nitreto em grãos ferríticos diminui com a temperatura, a precipitação de nitretos geralmente acontecem nos contornos ferrita/ferrita. Algumas fases intermetálicas complexas (R, π , G) também podem ser formadas particularmente nos aços com adição de molibdênio.

A transformação mais popular é a decomposição espinoidal da ferrita em α' – separação da ferrita em teores baixo e alto de cromo em uma escala muito pequena. Esta transformação é conhecida como a transformação de 475°C (acontece principalmente entre 475 e 280°C). Observa-se também um endurecimento subsequente e fragilização da ferrita. Isto explica por que a maioria das aplicações é restrita a temperaturas mais baixas que 250°C. Super-duplex com 25Cr é muito sensível a este fenômeno. O efeito claro do molibdênio nesta transformação não é totalmente compreendido.

Lean duplex parece ser menos propenso ao fenômeno de endurecimento à baixas temperaturas. É necessário tempo de permanência de 10 horas para se obter as precipitações! Porém grande quantidade de transformação martensítica pode acontecer quando há deformação plástica⁽⁶⁾.

5- Microestrutura e propriedades mecânicas

Vários documentos apresentaram as ligações entre propriedades mecânicas e microestrutura. Isto inclui o efeito de tratamento térmico / precipitação de fase e as propriedades mecânicas⁽⁵⁻¹⁰⁾. Está confirmado que, para os Duplex 2205 e 2507, o percentual da fase sigma em torno de 1-2% já reduz de forma drástica a tenacidade dos aços mesmo se as propriedades de tração sejam menos afetadas.

Tratamento térmico de 5 minutos na faixa de temperatura de 1035-1050 °C para os Duplex 2205 é suficiente para restaurar a microestrutura austenita/ferrita. Temperaturas de aquecimento mais baixas precisam de tempo de permanência maior.

A influência dessas transformações de fase nos ensaios de fadiga de baixo ciclo foi também apresentada. Verifica-se que os Duplex e Super-duplex (2507), na condição recozida, são caracterizados pela alta resistência à propagação de trincas por fadiga com micromecanismo de propagação dúctil de trincas. Tratamento

térmico de precipitação diminui a resistência à propagação de trincas por fadiga e aumentam o crescimento de trincas por fadiga. A morfologia da superfície é fortemente afetada. Clivagem é comumente observada na presença de microestrutura não adequada ferrita/austenita⁽¹¹⁻¹⁴⁾. Os grãos de tamanhos menores aumentam as propriedades de propagação de trinca. Foram apresentadas investigações de MET e os mecanismos foram discutidos.

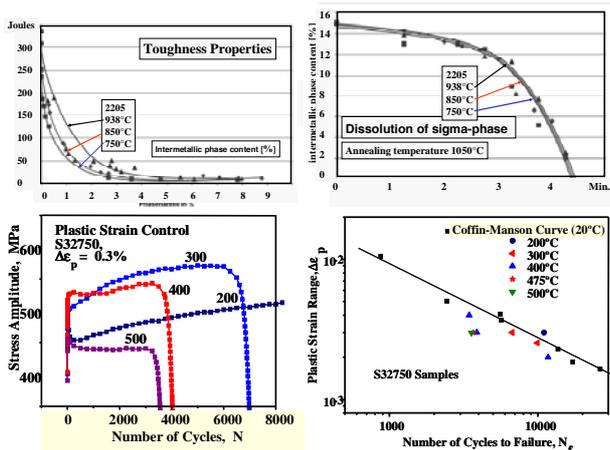


Fig. 6: a) aço 2205, efeitos da precipitação da fase sigma nas propriedades de tenacidade. b) aço 2205, tempo de recozimento e dissolução da fase sigma. c), d) aço 2507, propriedades de propagação de trincas por fadiga.

Um dos tópicos mais interessantes discutidos na conferência de Grado foi a melhoria das propriedades de tenacidade em baixas temperaturas dos Duplex através da química e tratamento térmico apropriados. Como resultado, pode-se obter aço de tenacidade muito alta à -100°C em ambos; metal base e junta soldada. Pesadelo de parâmetro de soldagem dos primeiros Duplex desapareceu completamente; excelentes propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão das estruturas soldadas podem ser muito facilmente obtidas.

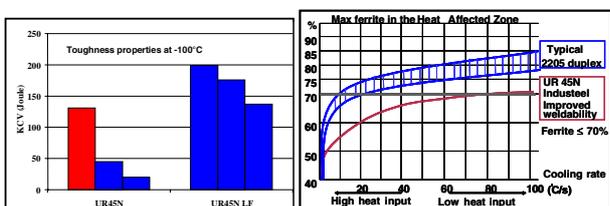


Fig. 7: Melhorias de estabilidade de estrutura do Duplex 22Cr através de projeto apropriado⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

6- Propriedades de resistência à corrosão

Os duplex são aços mais ligados em Cr/Mo que a maioria das ligas de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Como resultado os Lean Duplex estão competindo com os aços 304 / 316 / 444. O Duplex 2205 tem propriedades de resistência à corrosão mais alta do que o aço inoxidável austenítico 316. Isto está relacionado à corrosão generalizada, localizada, por tensão, por fadiga, por abrasão.... Os Duplex 2205 e 2507 serão considerados para aplicações de resistência à corrosão mais severas.

São apresentados dados típicos de resistência à corrosão nas Fig. 8 e 9. O valor de PREN (% Cr + 3.3% Mo + 16% N) é um número bom para classificar as propriedades de resistência à corrosão de aços inoxidáveis (principalmente usado para resistência à corrosão localizada).

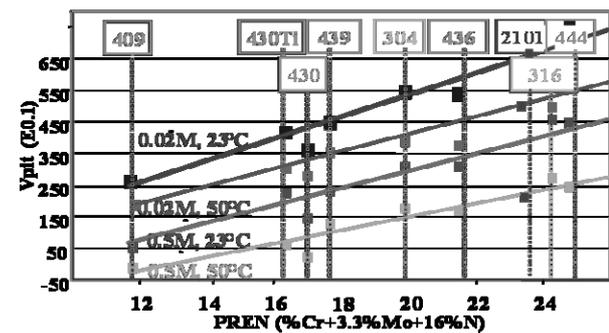


Fig. 8: Resistência à corrosão por pite (soluções de NaCl a temperaturas de 23 e 50 °C)⁽⁴⁾.

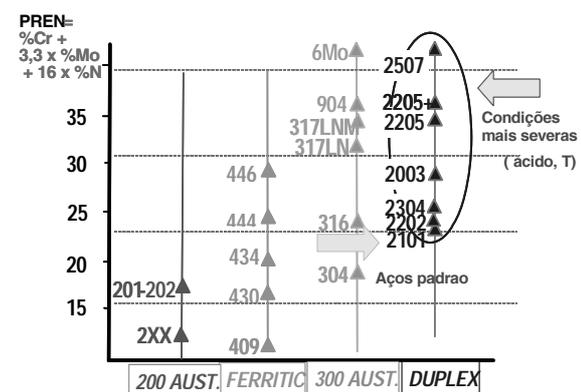


Fig. 9: Classificação PREN e famílias de aços inoxidáveis⁽⁴⁾.

7- Aplicações

7.1 Óleo e Gás

Vários documentos emitidos por companhias de Óleo e Gás (Total, Statoil, Concha...)⁽¹⁷⁻²⁰⁾ sublinham o comportamento muito satisfatório

dos Duplex 22 e 25% Cr que têm sido experimentados por mais de 25 anos em um grande conjunto de aplicações, ou seja, top side, tubulações submarinas, coletores (manifolds), umbilicais, aplicações em poços, sistemas de combate a incêndio, etc.

Foram notadas algumas falhas relacionadas às condições de serviço não intencionais incluindo projeto ruim, tensões locais altas, condições de sobrecargas, defeitos inesperados da microestrutura (fase sigma), soluções de salmoura saturada localmente (fenômeno de evaporação/condensação associado à alta temperatura), e alguns casos de HISC (Hydrogen Induced Stress Cracking).

Claramente os resultados do HISC de uma fonte de hidrogênio atômico (geralmente proteção catódica por eletrodo de sacrifício), tensões locais altas (fenômeno de sobrecarga associado aos fatores de concentração de tensão tipo irregularidades de superfície) e possível microestruturas inadequadas (precipitações da fase sigma, alto teor de ferrita na ZAC ou soldas.)⁽²¹⁻²²⁾. Produtos lingotados ou forjados com maior tamanho de grão parecem ser mais sensíveis ao fenômeno HISC.

O documento de Aker Kvaerner⁽²³⁾ sublinha os possíveis benefícios dos usos dos Lean duplex em aplicações estruturais para plataformas. Prateleiras para tubos, apoios para tubos, paredes arquitetônicas, revestimento para isolamento, bandejas para cabos poderiam ser aplicações típicas onde o aço carbono é substituído pelos Lean duplex. São consideradas economias de custo típicas de 20 a 40% quando inclui os custos de material além de soldas e revestimento resistentes à corrosão. Na maioria dessas aplicações o aço 316 existente deveria ser substituído pelos Lean duplex. No entanto, deve-se tomar cuidado especial ao fazer a seleção dos materiais levando em consideração as condições de serviço, uma vez que entre os Lean duplex é proposta uma gama extensa de químicas (PREN de 23 a 28).

7.2 Dessalinização e ambientes contendo alto teor de cloreto

J.Peultier⁽²⁴⁾ da Industeel apresentou que, recentemente, algumas empresas de engenharia mudaram totalmente de inoxidável austenítico para duplex. O Duplex 2205 é o material de

economia de custo que mais traz reduções de peso e baixos custos de manutenção devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão. Mais recentemente, material do tipo 2304 foi introduzido para as condições menos severas. Para as condições mais severas será considerado o clássico Super-duplex. O recente Hiper-duplex parece oferecer propriedades melhoradas⁽²⁵⁻²⁷⁾.

Associações resultantes de ambos os fenômenos pite/fresta e fenômeno de corrosão por tensão foram relatadas em muitas indústrias que lidam com soluções de salina concentradas quentes. Um caso típico é a corrosão associada a soluções de salmoura/depósitos de sal resultantes da evaporação da água do mar (contato com tubos aquecidos...). Foram desenvolvidos ciclos molhamento/aquecimento (e/ou ensaios de evaporação de gotículas). Algumas experiências também foram conduzidas em autoclaves.

Obviamente, danos são resultantes de interações complexas entre a química (valores de PREN mais altos são preferíveis mesmo se os efeitos de nitrogênio parecem mais fracos em relação a uma temperatura mais alta que 65 °C), microestrutura (evite transformações de fase), temperatura (pior quando elevada!), potencial local (evite condições de alta oxidação), nível de oxigênio e de tensões (corrosão sob tensão começa nas zonas de deformação microplásticas).

7.3 Equipamentos controle de poluição/FGD

É claramente confirmado que o duplex 2205 tem um comportamento melhor que o aço 317LN e é considerado em ambientes severos médios (até 30.000 ppm de cloreto a 55°C e pH = 6). Condições mais corrosivas requerem o super-duplex preferencialmente com adições de cobre (UNS 32520) ou até mesmo os super-austeníticos 6Mo (aplicações a 80 °C). Para tais aplicações, metais de adição baseados em níquel têm sido usados com êxito para soldar os super-duplex.

7-4 Prédios e construção / pontes

Devido às suas vantagens de custo ao considerar o aspecto peso na economia (altas propriedades mecânicas) e economias de custo de manutenção (21/23 %Cr com maior resistência à corrosão

que o 304), os Lean duplex são considerados cada vez mais para aplicações estruturais.

As barras de duplex reforçadas são agora especificadas para pontes livres de corrosão até mesmo em ambientes marinhos. Seu mercado é avaliado em milhões de toneladas!!

Trabalho experimental confirmou que o duplex pode ser usado nos casos mais críticos de projeto e construção. Cálculo de custo de pontes sólidas em duplex comparado ao aço carbono mostrou um aumento de 20% nos custos de ereção e construção (inclusive soldas)^(28,29). Economia pode ser esperada em termos de custo de manutenção.

Investigações mais recentes confirmam as vantagens do aço inoxidável em condições de fogo. A temperatura mais alta pode ser considerada sem danos como também maiores margens de segurança. Ter 30 minutos ao invés de 20 minutos para escapar de um edifício pode fazer a diferença! Mais uma vez, os duplex oferecem respostas de economias de custo⁽³⁰⁾.

7.5- Outras Aplicações

Outras aplicações interessantes foram informadas na conferência de Grado. A indústria de celulose e papel é obviamente uma delas. Digestores, tanques de armazenamento de celulose, tambores, equipamentos de alvejamento e máquinas de papel são feitos de duplex. O uso do Lean duplex é cada vez mais considerado para condições menos corrosivas, como tanques de licor e rolos de sucção^(2,3,31,32).

Usinas de uréia é um mercado muito específico para os aços duplex mesmo tendo 50% de ferrita. Austeníticos 25Cr 22Ni 2Mo podem ser substituídos pelos high duplex^(26,33).

No fim, um dos usos mais versáteis e bem sucedidos do duplex continua sendo as aplicações em navios-tanque químicos. A liga 2205 é agora o aço padrão, podendo ser considerado por transportar a maioria das substâncias químicas⁽³⁴⁾. Para as aplicações menos corrosivas (barcaças) é considerado agora também o 2304.

8- Conclusões

Novos duplex e novas aplicações estão surgindo no mercado. Entre elas os então chamados Lean duplex 2101, 2202 objetivando substituir os aços 304 e 316. O aumento no preço do níquel é

o melhor argumento para modificar os hábitos! As economias de custo começam a ser muito atraentes embora tenha muito a ser feito pelos produtores de aço inoxidável para reduzir custos de produção e aumentar a disponibilidade. Necessário melhor definir as reais propriedades de cada aço e aperfeiçoar a seleção de material.

Sem dúvida, quando corretamente especificado, o compromisso entre elevada resistência mecânica e a corrosão e teor baixo de elementos de liga devem ser um forte caminho de sucesso. Enormes aplicações de mercado estão definidas e um crescimento de dois dígitos para o duplex é esperado para o futuro.

Se espessuras mais finas estiverem disponíveis, um forte aumento na demanda é esperado uma vez que a maioria das atuais aplicações cobre aplicações de chapas grossas (> 6 mm.).

Para condições mais críticas, foi recentemente concebido alguns aços inoxidáveis hiper-duplex. Eles são considerados principalmente para os mercados de "nicho" em aplicações sem costura.

Os duplex recentemente desenvolvidos têm teor de nitrogênio mais perto do limite de solubilidade. Vantagens positivas em relação à resistência à corrosão e, principalmente, estabilidade estrutural, com o aumento de nitrogênio foram confirmadas. São informadas mesmo melhorias da microestrutura do HAZ.

Os duplex recentemente concebidos da família 2205 apresentam estabilidade microestrutural melhorada o que torna possível considerá-los para aplicações em baixas temperaturas (até mesmo -100 °C para estruturas soldadas) e uma faixa mais ampla de energia de soldagem maior pode ser considerada.

Finalmente, experiências de campo positivas de várias décadas, na maioria dos ambientes corrosivos, relacionados aos clássicos 2205 e 2507 (Cu, W) foram apresentadas e confirmaram o trabalho de pesquisa e convicções dos pioneiros do duplex.

9- Referências bibliográficas

- 1) J.CHARLES and S.BERNHARDSON, The duplex stainless steels: materials to meet your needs. Duplex Stainless Steels '91 Conference Beaune, France, pp. 3-48.
- 2) J.CHARLES, Why and where duplex stainless steels. Duplex Stainless Steel '97 Maastricht, the Netherlands, pp. 29-42.

- 3) J.CHARLES, 10 years later, obviously duplex grades in industrial applications look like a success story. Duplex conference 2000, Venezia, Italy p1-12.
- 4) J.CHARLES, Past, present and future of duplex stainless steels. Duplex'07, Grado, Italy.
- 5) L.MAINES,A.MOLINARI,F.COLOMBARI,P.BURLANDO, The effect of solution annealing temperature on toughness and microstructure of a 329A duplex SS. Duplex'07, Grado, Italy.
- 6) I.CALLIARI,M.ZANESCO,E.RAMOUS,R.BERTEELLI, Microstructure and properties modifications after isothermal aging of a low nickel DSS. Duplex'07, Grado, Italy.
- 7) V. Di COCCO, E.FRANZESE, F. IACOVIELLO, S.NATALI, Heat treatment influence on the crack propagation in a 25Cr 7Ni superduplex stainless steel. Duplex'07, Grado, Italy.
- 8) O.STORZ,A.IBACH,M.POHL ,Morphology of sigma phase and its effects on the mechanical behaviour of duplex-steels. Duplex'07, Grado, Italy.
- 9)I.CALLIARI,E.RAMOUS,G.REBUFFI,M.ZANESCO, G.STRAFFELINI, Investigation on the secondary phases effects on a 2205 DSS, fracture toughness. Duplex'07, Grado, Italy.
- 10) R.DAKHLAOUI,C.BRAHAM, A.BACZMANSKI, S.WRONSKI, K.WIERBANOSKI, E.C.OLIVER, Analyze Of phase's mechanical behaviour of duplex stainless steels by X-ray and neutron diffraction. Duplex'07, Grado, Italy.
- 11) M.G.MOSCATO, M.C.MARINELLI, S.DEGALLAIX,.I.ALVAREZ-ARMAS, Short crack initiation during low-cycle fatigue in UNS 32750 duplex stainless steel plate. Duplex'07, Grado, Italy.
- 12) O.HECHLER,M.FELDMAN at al, Fatigue of welded details made of duplex stainless steel. Duplex'07, Grado, Italy.
- 13) L.WARD, B.GIDEON, D.CARR at al, Residual stress determination of duplex stainless steel welds and their susceptibility to intergranular corrosion. Duplex'07, Grado, Italy.
- 14) V.VIGNAL,D.KEMPF, H.PELLETIER, J.PEULTIER , Micromechanical behaviour of duplex stainless steels; effects of the microstructure on the surface microstrains and local stress-strain laws. Duplex'07, Grado, Italy.
- 15) F.FANICA, B.BONNEFOIS, JC.GAGNEPAIN Welding duplex stainless steels: recent improvement developments. Duplex'07, Grado, Italy.
- 16) M.SERRIERE, A.FANICA, B.BONNEFOIS, JC GAGNEPAIN, Mechanical and corrosion properties of superduplex UNS 32520 after PWHT. Duplex'07, Grado, Italy.
- 17) K.A.JOHANSSON, O.STRANDMYR, G.E.EIE, O.HAGERUP, 25 years with duplex, from Tommeliten to Gjoea. Duplex'07, Grado, Italy.
- 18) T.CASSAGNE, F.BUSSCHAERT, Experience with duplex stainless steels in oil and gas production. Duplex'07, Grado, Italy.
- 19) L.MARKEN, G.RORVIK, I.M.KULBOTTEN, Duplex and superduplex SS in Norwegian petroleum industry. Duplex'07, Grado, Italy.
- 20) S.COELHO, I.ABUD, C.BARBOSA, R.CENTENO, Corrosion resistant alloys for ultra deep water petroleum production application. Duplex'07, Grado, Italy.
- 21) I.HANNAH, S.PATERSON, Reducing risk of hydrogen induced stress cracking (HISC) in duplex stainless steel for subsea applications. Duplex'07, Grado, Italy.
- 22) R.JOHNSEN, B.NYHUS, S.WASTBERG, New improved method for HISC testing of stainless steels under cathodic protection. Duplex'07, Grado, Italy.
- 23) O.DOUBLE,T.HAVN, Lean Duplex SS for structural applications. Duplex'07, Grado, Italy.
- 24) S.JACQUES, J.PEULTIER, P.SOULIGNAC, Desalination plants – why using duplex stainless steels. Duplex'07, Grado, Italy.
- 25) M.YAMASHHITA, S.MATSUMOTO, N.HIROHATA, Corrosion resistance and properties of duplex stainless steels. Duplex'07, Grado, Italy.
- 26) M.L.NYMAN, U.KIVISAKK, M.HOLMQUIST, K.GORANSSON,Performances of SAF2707HD (UNS32707) in severe chloride containing environments. Duplex'07, Grado, Italy.
- 27) P.STENVALL, M.HOLMQUIST, Weld properties of Sandvik 2707HD. Duplex'07, Grado, Italy.
- 28) A.FANICA, E.MAIORANA, UNS S 32205 for bridge construction : an experience of application. Duplex'07, Grado, Italy.
- 29) G.ZILI, F.FATTRINI, E.MAIORANA, Application of duplex stainless steel for welded bridge construction in aggressive environment. Duplex'07, Grado, Italy.
- 30) R.BERTELLI, R.CRISTEL, Stainless steelfire resistance : low nickel DSS preliminary results. Duplex'07, Grado, Italy.
- 31) D.EYZOP,J.SJÖSTRÖM, O.KÄLLGREN, 304SRG : a growing market for paper mill suction rolls. Duplex'07, Grado, Italy.
- 32) C.BERGKVIST, J.OLSSON, machining in the new duplex grade LDX 2101-easier than expected. Duplex'07, Grado, Italy.
- 33) Y.KOBAYASHI, N.KOIDE, Corrosion resistance of duplex stainless steels in hypochlorite solutions. Duplex'07, Grado, Italy.
- 34) S.JACQUES, G.HAGI, “Tour Pomerol” chemical tanker : eight years experience with duplex EN 1.4462. Duplex'07, Grado, Italy.