



e-ISSN Number
2655 2967

Available online at <https://jurnal.teknologiindustriumi.ac.id/index.php/JCPE/index>

Journal of Chemical Process Engineering

Volume 4 Nomor 1 (2019)



SINTA Accreditation
Number 10/E/KPT/2019

Perilaku Elektrokimia Paduan Bio Inert Ti-6Al-4V Bahan Implant Yang Di Doping Dengan Nb Dalam Media Minuman Berkarbonasi

(Electrochemical Behaviour of Ti-6Al-4V Bio inert Alloy Doped With Nb as an Implant Material in Carbonated soft Drink)

Ahmad Brian Pratama¹, Pawawoi¹, Djoko Hadi Prajitno^{1,2}

¹Teknik Metalurgi Universitas Jenderal Achmad Yani

Jl. Jend. Gatot Subroto Tromol POS 807 (PINDAD), Bandung, Indonesia 40285

² Materials Research Group PSTNT-BATAN

Jl. Taman Sari No 71, Bandung, 40132

Inti Sari

Penelitian ini untuk mempelajari pengaruh doping unsur Nb terhadap paduan bioinert Ti-6Al-4V dengan metode elektrokimia sebagai bahan implant dalam media minuman berkarbonasi. Tujuan penelitian adalah untuk memperbaiki biokompatibel paduan Ti-6Al-4V yang telah di doping dengan Nb dalam media minuman berkarbonasi. Pembuatan paduan Ti-6Al-4V-xNb (x= 0, 1 dan 2 %wt) dilakukan dengan melebur Ti-6Al-4V dan Nb dalam tungku busur listrik. Perilaku elektrokimia paduan Ti-6Al-4V yang telah di doping dengan unsur Nb di uji menggunakan potensiostat dengan metode polarisasi Tafel dengan waktu perendaman selama 0 menit, 60 menit, dan 120 didalam media minuman berkarbonasi pada temperatur kamar. Hasil data pengujian polarisasi Tafel diolah dengan software Echem Analyst V.5.66 sehingga didapatkan besaran laju korosi paduan Ti-6Al-4V dalam media minuman berkarnonasi. Permukaan paduan hasil pengujian polarisasi Tafel dievaluasi dengan difraksi sinar X. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa paduan Ti-6Al-4V-xNb (x= 0, 1 dan 2 %wt) akan meningkat biokompatibelnya dengan meningkatnya ketahanan korosi dalam media minuman berkabonasi bila paduan titanium yang di doping dengan Nb dengan jumlah yang lebih besar. Hal tersebut terjadi dikarenakan penambahan Nb pada paduan titanium Ti-6Al-4V terjadi peningkatan transisi dari aktif menjadi pasif. Hasil evaluasi sampel menggunakan difraksi sinar X menunjukkan bahwa pada permukaan sampel terdapat lapisan pasif. Dari data di atas dapat disimpulkan bahwa biokompatibel paduan Ti-6Al-4V dalam minuman berkarbonasi yang telah di doping dengan Nb unjuk kerjanya akan meningkat.

Abstract

The main objective of this research was to investigate the effect of niobium elements on the bioinert Ti-6Al-4V alloys as implant materials in carbonation

Kata Kunci: Ti-6Al-4V,Nb, Polarisasi,Tafel, minuman berkarnonasi

Key Words : Ti-6Al-V, Nb, polarization, Tafel, carbonation beverage drink.

Published by

Department of Chemical Engineering
Faculty of Industrial Technology
Universitas Muslim Indonesia, Makassar

Address

Jalan Urip Sumohardjo km. 05 (Kampus 2 UMI)
Makassar- Sulawesi Selatan

Phone Number

+62 852 5560 3559
+62 823 4988 0792

Main Contributor

Djoko H Prajitno djokohp@batan.go.id



Journal History

Paper received : 14 April 2019
Received in revised form: 21 Mei 2019
Accepted 30 Mei 2019

beverage drink by electrochemical method. The purpose of the study is to improve biocompatibility of Ti-6Al-4V after doped with niobium in the carbonation beverage drink. Synthesis of Ti-6Al-4V-xNb (x = 0, 1 dan 2 %wt) alloys by smelting of Ti-6Al-4V and Nb alloys in the electrical arch furnace. Electrochemical behavior of Ti-6Al-4V alloys doped with niobium element is testing by using potentiostat with Tafel polarization method with 15 minutes, 75 minutes, 135 minutes and 195 minutes immersion time in beverage drink at room temperature. Data Tafel polarization is process by software Echem Analyst V.5.66 so that the corrosion rate of Ti-6Al-4V is attained in carbonation beverage drink. The surface of the alloys after polarization is evaluated by X-ray diffraction. The results show that Ti-6Al-4V-xNb (x = 0, 1 and 2 wt%) with increasing niobium content improved corrosion resistance of titanium alloys in the carbonation beverage drink. The corrosion resistance improved because there is an increased transition from active to passive after Ti-6Al-4V doped with Nb. X-ray diffraction examination showed that the surface of the sampel after corrosion testing appeared passive layer. It is concluded that the biocompatibility of Ti-6Al-4V alloy improved by addition Nb in the carbonation beverage drink.

PENDAHULUAN

Biomaterial berbahan dasar logam seperti stainless steel, paduan Co-Cr serta titanium dan paduannya memiliki biokompabilitas yang bagus. Dari berbagai penelitian menyatakan bahwa paduan titanium memiliki performa lebih baik dari titanium murni sebagai bahan implan, hal ini dikarenakan terbentuknya solid solution dari logam paduannya. Oleh karena itu paduan titanium dijadikan bahan penelitian untuk biomaterial terutama dalam bidang medis seperti kawat ortodontik, instrumen medis dan gigi, mahkota dan implan yang ditempatkan di rahang sebagai jangkar untuk gigi tiruan. Kemampuan paduan titanium untuk disterilkan berulang kali dan kualitas elastisnya juga merupakan pertimbangan penting dalam seleksi.

Titanium merupakan logam yang paling tahan korosi dengan unsur kimia bersimbol Ti dan elemen terbanyak ke sembilan di kerak bumi dan terdistribusi secara luas karena memiliki afinitas yang besar terhadap oksigen dan unsur lain, titanium tidak terdapat dalam bentuk logam statis di alam, tetapi dalam bentuk mineral yang stabil. Bentuk umum mineral titanium adalah rutil (TiO₂) dan ilmenite (FeTiO₃). Titanium sangat reaktif, namun sangat menguntungkan karena oksida yang terbentuk pada permukaan sangat stabil dan mempunyai passivating effect terhadap logam. [1, 2]

Titanium TNTZ merupakan titanium paduan tipe β yang terbentuk oleh penambahan elemen penstabil β isomorphous seperti vanadium, molibdenum, niobium dan tantalum. Unsur-unsur tersebut tidak membentuk senyawa intermetalik sehingga tidak menyebabkan peningkatan kekerasan dan kekuatan dari paduan titanium serta dapat menurunkan massa jenis paduan. Penambahan unsur

penstabil β isomorphous bertujuan sebagai penguat fasa β agar tetap stabil dibawah temperatur β transus (882°C). Telah dilakukan penelitian bahwa penambahan elemen paduan seperti aluminium, vanadium, molibdenum, niobium pada titanium akan meningkatkan arus pelepasan stabil dalam keadaan pasif, melalui perubahan tingkat lapisan film pasif ketika atom paduan memasuki kisi-kisinya. [3]

Dalam beberapa tahun terakhir, penggunaan niobium sebagai elemen stabilisasi β untuk mengembangkan paduan titanium dengan modulus elastisitas rendah untuk penggunaan biomedis telah banyak dilakukan sehingga penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan unsur niobium pada paduan titanium Ti-6Al-4V dalam minuman berkarbonasi yang bertujuan untuk meningkatkan ketahanan korosi spesimen. [4]

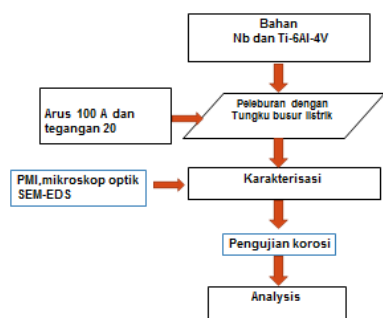
METODE PENELITIAN

Paduan titanium Ti-6Al-4V dan niobium memiliki titik lebur yang tinggi, pengerjaan peleburan dilakukan didalam ruang tertutup dengan lingkungan inert yaitu menggunakan arc melting furnace serta gas argon (UHP) yang berfungsi sebagai gas pelindung. Wadah logam cair (krusibel) terbuat dari tembaga murni yang dialiri air sebagai pendingin. Arc melting furnace dinyalakan dengan tegangan 230 V dan arus 100 A.

Komposisi unsur pepaduan niobium dengan variasi yaitu 0%, 1% dan 2%. Berat dibuat sama dalam pengerjaan peleburan sebesar 10 gram.

Pengujian korosi dilakukan pada paduan titanium Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-1Nb dan Ti-6Al-4V-

2Nb hasil proses peleburan dengan metoda pengujian elektrokimia menggunakan teknik polarisasi ASTM G59 dengan bantuan pelat Pt dan Ag-AgCl sebagai counter electrode dan reference electrode, dalam media minuman berkarbonasi dengan waktu perendaman 0 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit. Pengujian polarisasi menggunakan scan range -35 to +35 mV dengan scan rate 5 mV/s. Output dari pengujian ini berupa kurva polarisasi tafel yang kemudian dilakukan pengamatan terhadap perubahan-perubahan yang terjadi pada kurva polarisasi tersebut. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini yaitu positive material identification (PMI) pemeriksaan komposisi paduan, mikroskop optik Olympus BX60M untuk karakterisasi mikrostruktur dengan larutan etsa. Larutan etsa yang dipilih merupakan campuran dari 10 mL HF, 5 mL HNO₃ dan 85 mL aquadest. Pengujian kekerasan dilakukan dengan hardness vickers Duroline-Metkon. Pengujian x-ray diffraction (XRD) dilakukan untuk analisa fasa-fasa yang terbentuk pada permukaan paduan logam. Alat uji polarisasi Gamry instrumental dengan software DC 105. Pada gambar 1 berikut adalah gambaran proses peleburan yang dilakukan.



Gambar 1. Alur proses peleburan yang dilakukan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengujian Komposisi Kimia (PMI)

Pengujian komposisi kimia dilakukan dengan *positive material identification (PMI)*. Data hasil pengujian komposisi kimia dapat dilihat pada tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Komposisi kimia Ti-6Al-4V dengan standar [5]

Unsur	Kadar (%)	Standar (%)
Titanium (Ti)	89,577	balance
Aluminium (Al)	6,311	5.500-6.750
Vanadium (V)	3,870	3.500-4.500
Besi (Fe)	0,201	<0.300
Oksigen (O)	-	<0.200
Karbon (C)	-	<0.080
Nitrogen (N)	-	<0.050
Hydrogen (H)	-	<0.015

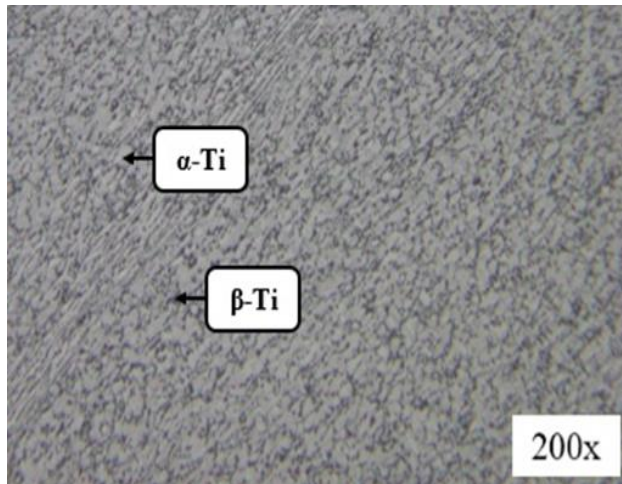
Tabel 2. Komposisi kimia spesimen (*as cast*)

Spesimen	Ti (%)	Al (%)	V (%)	Nb (%)
Ti-6Al-4V	89.471	6.288	3.841	0
Ti-6Al-4V-1Nb	89.129	6.200	3.357	1.027
Ti-6Al-4V-2Nb	87.811	6.218	3.699	2.093

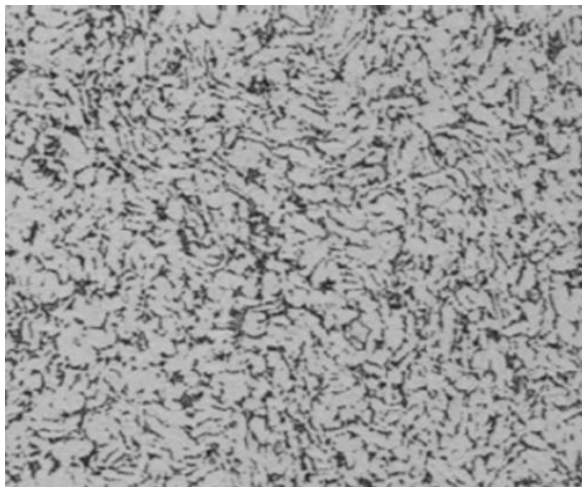
Berdasarkan data pengujian komposisi dapat diketahui bahwa paduan titanium Ti-6Al-4V (*as received*) telah sesuai standar ASTM F1472 [5] dengan kadar titanium 89.577%, aluminium 6.311%, vanadium 3.870% serta besi 0.201%. Sedangkan pada paduan titanium Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-1Nb, Ti-6Al-4V-2Nb hasil proses peleburan memiliki total kandungan dengan masing-masing kadar sebesar 99.600%, 99.713% serta 99.821% sisa kandungan unsur sebesar 0,179-0.400% pada spesimen belum diketahui karena keterbatasan metoda pengujian PMI.

Pengujian Metalografi

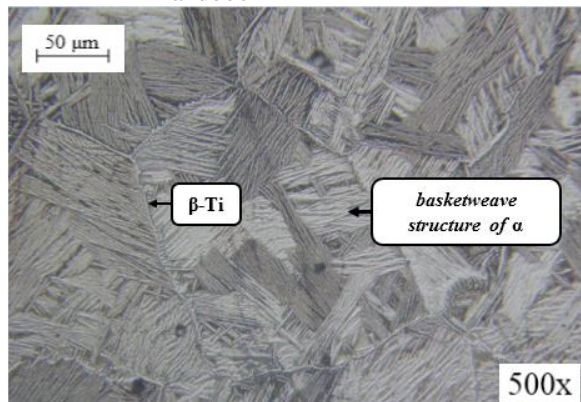
Pada gambar 2 sampai 6 diperlihatkan stuktur mikro paduan logam Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-1Nb, Ti-6Al-4V-2Nb. Pada gambar 2 diperlihatkan stuktur mikro paduan logam Ti-6Al-4V. Sedangkan pada gambar 3 stuktur mikro paduan logam Ti-6Al-4V standart pada ASM hand book. Pada gambar 2 dan 3 stuktur mikro paduan relative tidak ada perbedaan yang berarti



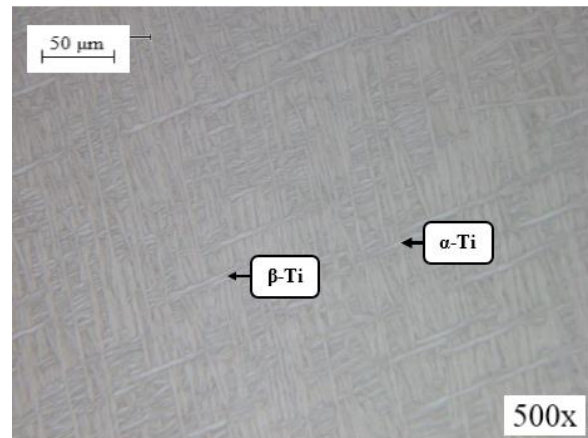
Gambar 2. Struktur mikro Ti-6Al-4V awal



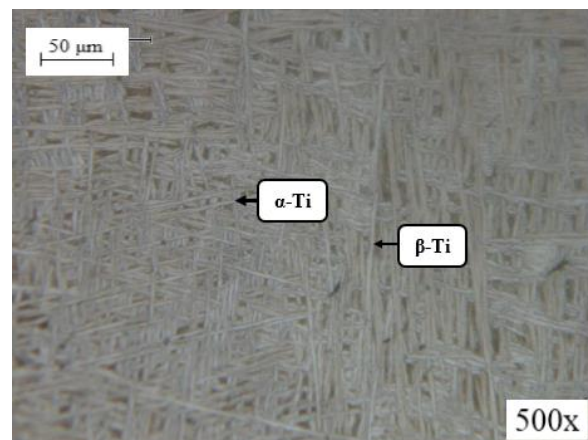
Gambar 3. Struktur mikro Ti-6Al-4V pada ASM handbook



Gambar 4. Struktur mikro Ti-6Al-4V (as cast)



Gambar 5. Struktur mikro Ti-6Al-4V-1Nb (as cast)



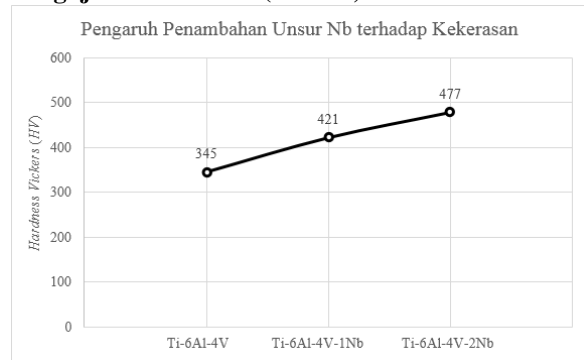
Gambar 6. Struktur mikro Ti-6Al-4V-2Nb (as cast)

Pengujian metalografi pada permukaan dan penampang melintang paduan titanium Ti-6Al-4V (*as received*), Ti-6Al-4V (*as cast*), Ti-6Al-4V-1Nb (*as cast*) serta Ti-6Al-4V-2Nb (*as cast*).

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam paduan titanium Ti-6Al-4V (*as received*) adalah fasa α -Ti (*fine equiaxed grains*) berwarna putih sebagai matriks dan fasa β -Ti yang berada di sepanjang batas butir berwarna hitam [6].

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam paduan titanium (*as cast*) adalah fasa α -Ti (*basketweave*) berwarna putih dan fasa β -Ti berwarna hitam [11].

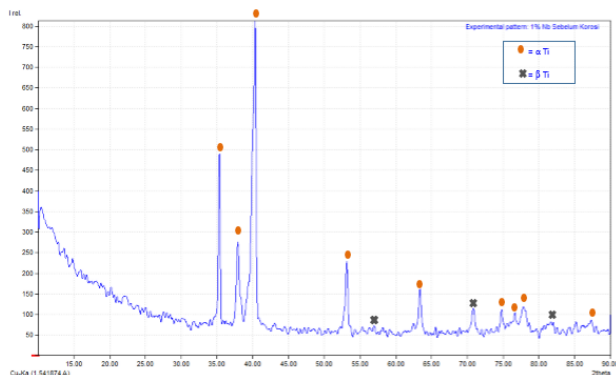
Pengujian Kekerasan (Vickers)



Gambar 7. Kurva nilai kekerasan rata-rata spesimen uji (*as cast*)

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa unsur niobium yang ditambahkan pada spesimen dapat meningkatkan nilai kekerasan paduan titanium Ti-6Al-4V secara signifikan sebesar 345 HV untuk Ti-6Al-4V (*as cast*), 421 HV untuk Ti-6Al-4V-1Nb (*as cast*) serta 477 HV untuk Ti-6Al-4V-2Nb (*as cast*).

Pengujian XRD Awal



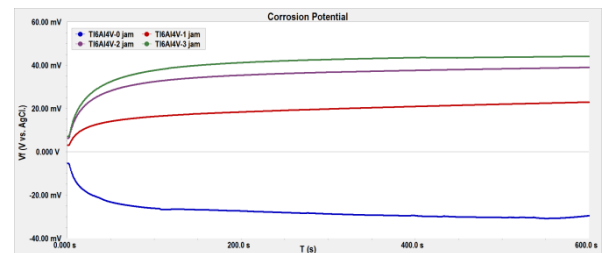
Gambar 8. Hasil pengujian XRD awal Ti-6Al-4V-1Nb (*as cast*)

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam Ti-6Al-4V-1Nb (*as cast*) adalah fasa α -Ti dan fasa β -Ti mengacu jurnal Haize Galarraga *et al.* [7] Puncak tertinggi yang merupakan fasa α -Ti terdapat pada 2θ sebesar $40,349^\circ$ dengan delapan puncak lainnya, sedangkan fasa β -Ti memiliki tiga puncak yang lebih rendah daripada fasa α -Ti yang berarti fasa β -Ti memiliki intensitas rendah.

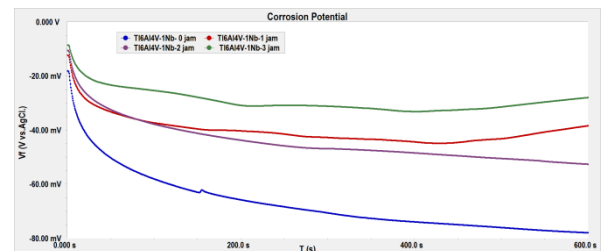
Pengujian Korosi Metoda Polarisasi

Dilakukan pengujian korosi dengan metoda polarisasi ASTM G59 dalam media *simulated body*

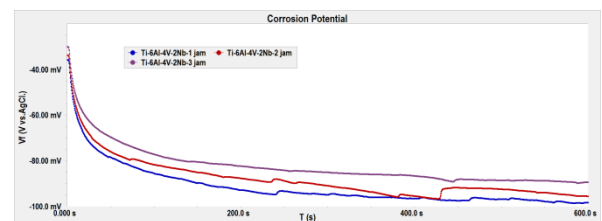
fluid ringier laktat menggunakan *software DC 105*. Data hasil pengujian korosi dapat dilihat pada gambar 9 sampai dengan 14.



Gambar 9. Kurva potensial korosi Ti-6Al-4V



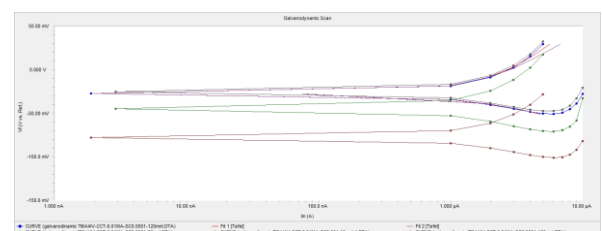
Gambar 10. Kurva potensial korosi Ti-6Al-4V-1Nb



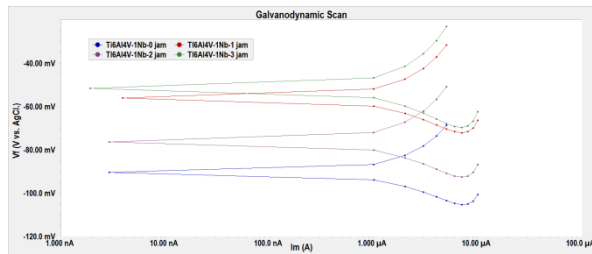
Gambar 11. Kurva potensial korosi Ti-6Al-4V-2Nb

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa kurva korosi potensial pada masing-masing paduan titanium dalam waktu pencelupan pencelupan 0 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit menuju kearah potensial positif, sehingga dapat disimpulkan bahwa terjadi perubahan apabila waktu pencelupan semakin meningkat.

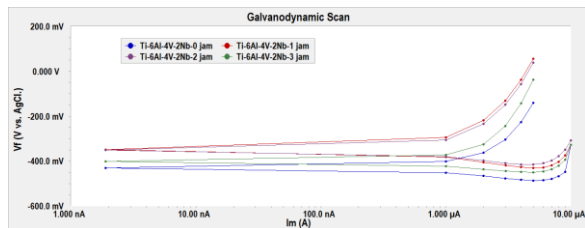
Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa kurva korosi potensial pada masing-masing paduan titanium dalam waktu pencelupan pencelupan 0 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit menuju kearah potensial positif, sehingga dapat disimpulkan bahwa terjadi perubahan apabila waktu pencelupan semakin meningkat.



Gambar 12. Kurva polarisasi tafel Ti-6Al-4V



Gambar 13. Kurva polarisasi tafel Ti-6Al-4V-1Nb

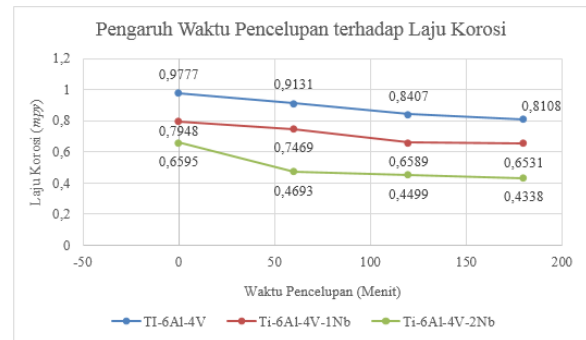


Gambar 14. Kurva polarisasi tafel Ti-6Al-4V-2Nb

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa kurva polarisasi tafel pada masing-masing paduan titanium semakin meningkat seiring dengan meningkatnya waktu pencelupan dalam 0 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit.

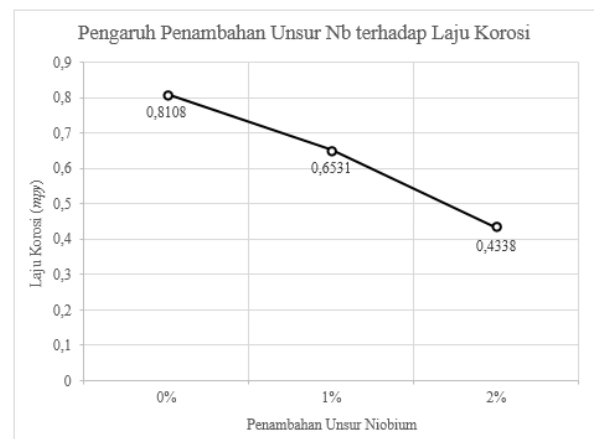
Tabel 3. Hasil pengolahan data dari kurva polarisasi tafel

Paduan Titanium	Keterangan	Waktu Pencelupan			
		0 Menit	60 Menit	120 Menit	180 Menit
Ti-6Al-4V	β_a (V/decade)	0.1756	0.2036	0.1683	0.1648
	β_c (V/decade)	0.0643	0.0730	0.0594	0.0571
	I_{corr} (μA)	2.890	2.700	2.480	2.390
	E_{corr} (mV)	-79.80	-44.50	-27	-25.1
	Corrosion rate (mpy)	0.9777	0.9131	0.8407	0.8108
Ti-6Al-4V-1Nb	β_a (V/decade)	0.0574	0.0610	0.0563	0.0625
	β_c (V/decade)	0.0293	0.0307	0.0280	0.0311
	I_{corr} (μA)	2.34	2.20	1.94	-1.92
	E_{corr} (mV)	-90.5	-56.1	-76.3	-51.6
	Corrosion rate (mpy)	0.7948	0.7469	0.6589	0.6531
Ti-6Al-4V-2Nb	β_a (V/decade)	0.6757	0.6945	0.6405	0.4106
	β_c (V/decade)	0.1184	0.1508	0.1137	0.0760
	I_{corr} (μA)	1.930	1.380	1.320	1.270
	E_{corr} (mV)	-431.0	-348.0	-352.0	-402.0
	Corrosion rate (mpy)	0.6595	0.4693	0.4499	0.4338



Gambar 15. Kurva pengaruh waktu pencelupan terhadap laju korosi

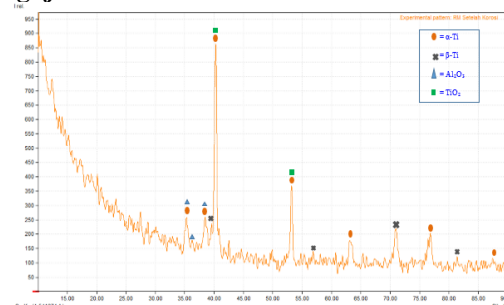
Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa waktu pencelupan selama 0 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit dapat menurunkan laju korosi paduan titanium Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-1Nb dan Ti-6Al-4V-2Nb.



Gambar 16. Kurva pengaruh penambahan Nb terhadap laju korosi

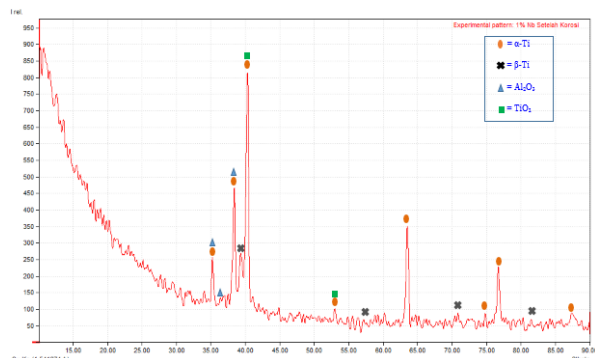
Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa penambahan unsur niobium sebesar 0%, 1% dan 2% dapat mempengaruhi laju korosi paduan titanium dari 0.8108 mpy, 0.6531 mpy serta 0.4338 mpy.

Pengujian XRD Akhir



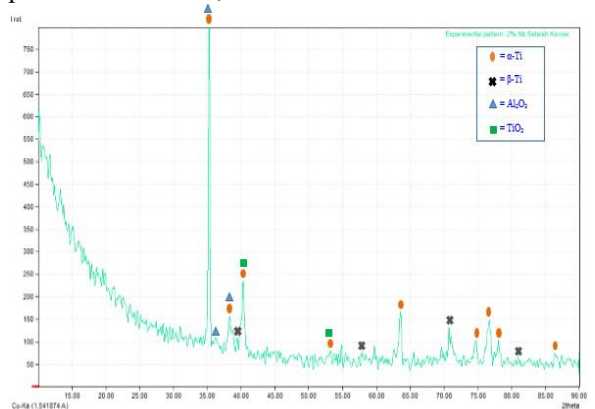
Gambar 17. Hasil pengujian XRD Ti-6Al-4V setelah uji korosi

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam Ti-6Al-4V sesudah pengujian korosi dengan metoda polarisasi adalah fasa α -Ti, fasa β -Ti, senyawa Al_2O_3 dan senyawa TiO_2 mengacu jurnal [7, 8] Puncak tertinggi yang merupakan fasa α -Ti dan senyawa TiO_2 pada 2θ sebesar $40,324^\circ$.



Gambar 18. Hasil pengujian XRD Ti-6Al-4V-1Nb setelah uji korosi

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam Ti-6Al-4V-1Nb sesudah pengujian korosi dengan metoda polarisasi adalah fasa α -Ti, fasa β -Ti, senyawa Al_2O_3 dan senyawa TiO_2 mengacu jurnal [7, 8]. Puncak tertinggi yang merupakan fasa α -Ti dan senyawa TiO_2 terdapat pada 2θ sebesar $40,354^\circ$.



Gambar 19. Hasil pengujian XRD Ti-6Al-4V-2Nb setelah uji korosi

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa fasa yang terkandung didalam Ti-6Al-4V-2Nb sesudah pengujian korosi dengan metoda polarisasi adalah fasa α -Ti, fasa β -Ti, senyawa Al_2O_3 dan senyawa TiO_2 mengacu jurnal [7, 8]. Puncak tertinggi yang merupakan fasa α -Ti dan senyawa TiO_2 terdapat pada 2θ sebesar $35,358^\circ$.

Berdasarkan pengamatan dapat diketahui bahwa terdapat lapisan oksida dan paduan titanium Ti-6Al-4V.

KESIMPULAN

Material tanpa paduan niobium (Ti-6Al-4V) memiliki laju korosi sebesar 0.8108 mpy, untuk paduan Ti-6Al-4V-1Nb sebesar 0.631 mpy serta untuk paduan Ti-6Al-4V-2Nb sebesar 0.4338 mpy.

Penambahan unsur niobium 1% dan 2% meningkatkan nilai kekerasan dari paduan titanium Ti-6Al-4V, paduan titanium tanpa paduan memiliki nilai kekerasan 345 HV, dengan penambah 1% unsur niobium meningkat menjadi 421 HV dan penambahan 2% niobium meningkat menjadi 477 HV.

Hasil pengujian XRD awal pada paduan titanium Ti-6Al-4V-1Nb terdapat fasa α -Ti dan fasa β -Ti. Sedangkan pada XRD akhir ketiga paduan titanium memiliki fasa α -Ti, fasa β -Ti, senyawa Al_2O_3 dan TiO_2 .

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih terutama ditujukan kepada PSTNT-BATAN yang telah memberikan fasilitas untuk peleburan dan bahan serta pengujian korosi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Boyer, W. Gerhard and E. Collings, Material Properties Handbook: Titanium Alloy, USA, 2008.
- [2] C. Leyens and M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, Jerman: WILEY.VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [3] Cremasco, A., Messias, A. D., Esposito, A. R., Duek, E. A. D. R., Caram, R., "Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys", Mater. Sci. Eng. Vol 31, pp. 833–839, 2011.
- [4] Matsumoto, H., Watanabe, S., Masahashi, N., Hanada, S. "Composition dependence of young's modulus in Ti-V, Ti-Nb and Ti-V-Sn alloys", Metal. Mater. Trans. A, Vol 37, pp. 3239–3249, 2006.
- [5] ASTM Standard F 1472 "Standard Specification for Wrought Titanium-

- 6Aluminium-4Vanadium Alloy for Surgical Implants Applications (UNS R56400)", ASTM Standards, Philadelphia, PA, USA, 1990.
- [6] Nianwei Dai, Lai-Chang Zhang, Junxi Zhang, Qimeng Chen, Maoliang Wu, "Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution", Corrosion Science, Vol 102, pp. 484,489, 2016
- [7] Haize Galarraga, Robert J. Warren, Diana A. Lados, Ryan R. Dehoff, Michael M. Kirka, Peeyush Nandwana, "Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM)", Materials Science & Engineering, Vol 685, pp 417-428, 2017Vol 685, pp 417-428, 2017.
- [8] Mi-Kyung Han, Jai-Youl Kim, Moon-Jin Hwang, Ho-Jun Song dan Yeong-Joon Park, "Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys", Vol 8, pp. 5986-6003, 2015.
- [9] I. Cvijovic-Alagic, Z. Cvijovic, J. Bajat and M. Rakin, "Electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy with different microstructures in a simulated bio-environment", Material and Corrosion, Vol 67, Issue 10, pp. 1075-1087, 2016..
- [10] Chaoqun Xia, Zhiguo Zhang, Zhihao Feng, Bo Pan, Xinyu Zhang, Mingzhen Ma, Riping Liu, "Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-4V-xZr alloys", Corrosion Science, Vol 112, pp. 687-695, 2016.