

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以陰極處理於鈦基牙科植體上製作奈米二氧化鈦薄膜之骨
整合研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2314-B-038-036-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：臺北醫學大學牙醫學系

計畫主持人：林哲堂

共同主持人：盧幼情，歐耿良

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 9 月 26 日

以陰極處理於鈦基牙科植體上製作奈米二氧化鈦薄膜之骨整合研究

計畫編號：NSC93-2314-B-038-036

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：林哲堂 臺北醫學大學口腔科學研究所

共同主持人：歐耿良 臺北醫學大學口腔科學研究所

一、中文摘要

諸多研究顯示，鈦基金屬及其合金於人體的生物相容性(biocompatibility)有極高的評價，其非常適合做為人體的植入物，然而鈦金屬及其合金之所以具極佳的生物相容性主要是與鈦金屬表面的氧化層有關，且於一些研究及文獻亦顯示植入生物體內材料表面的孔徑大小和細胞初始的攀附行為、增殖及分化有密切的關係。若能有效控制氧化層為網狀奈米多孔性將對骨整合會有所助益。

因此，本研究以電化學陰極處理方式使鈦基金屬表層形成一層氫化鈦(TiH₂)薄膜，再以電化學陽極處理，使表面形成一層網狀奈米多孔性的二氧化鈦(TiO₂)結構，並以一些物理化學性的分析儀器測試表面之成分、元素、膜厚、孔洞大小及結構，並探討網狀奈米多孔性的二氧化鈦的形成機制。

根據本研究結果顯示，以一般傳統陽極處理方式，若氧化層厚則孔徑相對較大，若要使氧化層更厚孔徑更小，則氫化鈦是形成氧化層更厚之網狀奈米多孔性結構主要因子，因為氫化鈦為奈米相，當氫化鈦溶於鹼液中而形成溶解反應，而形成更厚之網狀奈米多孔性結構二氧化鈦。

關鍵詞：陰極處理、陽極處理、網狀奈米多孔性二氧化鈦

Abstract

Titanium-based alloys with excellent biocompatibility have been investigated by many researches. It is due to its passive oxide film. The surface characteristics of titanium implant, such as pore sizes/roughness, are

related to initial cell behaviors and osseointegration. It seems to be helpful to osseointegration if can effectively keep the oxidation in nanoporous. However, the surface design of dental implant for enhancing the rate and result of osseointegration remains unknown. In this study, electrochemistry process was performed as surface treatment of titanium-based implant. Titanium hydride (TiH₂) was formed on titanium implant surface after cathode treatment. Nanoporous titanium oxide structure was formed by anodic surface treatment. As the mention above, physical properties, chemical properties as well as biocompatibility of titanium implant with and without electrochemical surface treatments were analyzed clearly. Furthermore, mechanism of bone healing on nanoporous implant surface and interaction were also discussed clearly.

In traditional anodic treatments, the pore size increases with the oxidation thickness. To based on this study, in order to get the thick oxidation and the minimum pore size, the titanium hydride is the main factor in forming thick nanoporous titanium oxide structure. Since the titanium hydride is nano phase structure, when it dissolved in alkaline solution, the more thickness mesh-nanoporous titanium oxidation will be formed.

Keywords: cathode, anodic, mesh-nanoporous titanium oxidation

二、緣由與目的

植體(implant)乃是經過精密設計鑄造加工後所製成之模擬人體缺損部分的

人工植體，此植體經過無菌處理後，藉由手術將此植體植入經診斷評估後的患者缺損區，而植入後的植體乃是與宿主的組織直接接觸，因此其材質的選用以及表面的生物相容性的判定上，就扮演著關鍵性的角色。

於植體而言，鈦基金屬的臨床應用於1969年，Dr. Brånmark於研究受傷組織癒合方式中，無意間發現鈦金屬常常會與骨質黏合在一起，也因為這種現象，使得骨整合觀念開始受到重視，至今亦有相當一段時間，不僅僅運用於植體上，也用於骨頭之替代物或結合物上。由於鈦基金屬具有以下特性：

- ① 很高的機械強度和優越的機械性質¹。
- ② 低密度(質輕)：減少植入材料重量，減少負擔²。
- ③ 高強度：強度夠，能夠承受一定的外力³。
- ④ 低彈性係數：約為316L不銹鋼、Cr-Cr-Mo 合金的一半，可以減少植入材料與承受體交互作用所產生的應力⁴。
- ⑤ 優越的抗腐蝕性和抗疲勞性⁴。
- ⑥ 具有化學和生物的穩定性：由於鈦表面會形成緻密的氧化層，能提高金屬的穩定性，因上述特性成就它良好的生物相容性、抗腐蝕力及骨整合，因此鈦金屬逐漸取代其他的金屬生物材料⁵。

但不能忽視的，於人體中鈦基金屬仍有少量離子釋出，為了改善金屬離子的釋出及增加生物相容性，因此目前主要研發之技術主要分為兩大類，一為於鈦基金屬上披覆生物相容性較佳之生醫材料另一為直接於鈦基金屬植體生成多孔性之二氧化鈦其技術如下：含浸/燒結法(dip coating-sintering)、熔浸法(immersion coating)、熱均壓法(HIP, hot isostatic pressing)、離子束披覆法(ion beam deposition)、雷射剝鍍法(laser deposition)、電鍍共析法

(electro-codeposition)、磁控濺鍍法(magnetron sputtering)、電漿噴塗法(plasma spraying)、熱氧化法(Thermal oxidation)及陽極處理 Anodization.....等。

以披覆技術主要以氫氧機磷灰石為主，氫氧磷灰石是一種很重要的生醫材料，因為它可以與骨組織形成很強的結合⁶，促進新生骨細胞形成和增加與自然骨結合能力的優點，是很好的骨誘導架構材料，也是很好的生物活性材料，然而由於氫氧磷灰石的機械強度不足夠無法承受作為較重負荷⁷，雖然不斷的改進，但披覆之後的溶解速率卻是不容忽視的，過高溶解速率將導致鍍層完全剝離或溶解，使鍍層下之金屬基材暴露於體液中，造成嚴重的金屬離子釋出，這種缺點是氫氧磷灰石鍍層面臨的最大挑戰之一。有鑑於此，從實際應用的角度來看，實有必要開發出低溶解速率同時具高生物活性的披覆材或是開發出更新的技术，以克服上述的溶解問題。

因此為了改善上述問題，目前的表面改質方法著重於另一項技術就是利用鈦基金屬本身多孔性二氧化鈦特性也是另一值得探索的研究方向。而目前研究發現鈦金屬的生物相容性及耐蝕性佳，此結果乃因鈦在空氣中，表面易形成一層緻密而穩定鈍化的氧化層所致。二氧化鈦層為一化學性質穩定的氧化層，亦被稱為保護膜(passive film)，其自然形成於鈦金屬表面平均5奈米厚度，鈦氧化膜層(TiO₂)具有以下性質：

- ① 銳鈦礦結構的二氧化鈦薄膜可有效的提高蛋白質的吸附，而減少纖維組織的生成⁸。
- ② 二氧化鈦薄膜有助於提高骨骼與植入材間之鍵結，且在人體模擬體液中會引導似骨質氫氧基磷灰石生成^{9,10}。
- ③ 防止金屬離子之釋出¹¹
- ④ 吸收蛋白質，有助於形成緊密的骨內長，且隨著厚度的增加可提高蛋白質之

吸收，而進一步影響骨細胞之貼附，提高其生物相容性¹²

雖然鈦氧化膜層(TiO₂)具有許多的好處，但其自然產生的實在是不足以阻擋其金屬離子的釋出，故日本 Kim¹³⁻¹⁶ 等人利用簡單的酸鹼化學及熱處理，發展出一套簡單的鈦基金屬表面改質的製程，期使賦予鈦基金屬生物活性及多孔性的表面，達成能夠與骨組織產生強烈化學結合，而於其細胞研究顯示若鈦或鈦合金的植體上有大量的孔洞能有效的引導骨的向內生長¹⁷，次年 John 研究二氧化鈦薄膜上之孔徑大小對於細胞貼附的影響，其以類骨母細胞比較 0.50 μm、16 μm、50 μm 孔洞之細胞生長情形，建議若要使細胞增殖建議孔洞越小越好¹⁸。

綜如上述，本研究主要目的在鈦金屬植體製出網狀奈米多孔性氧化層以增加生物相容性且抑制金屬離子釋出。

三、實驗步驟

(1)純鈦金屬之準備

本實驗使用直徑 14.5 mm 且厚度 1 mm 的純鈦金屬(Grade II Titanium, Bio Tech One Inc., Taipei, Taiwan)圓片分別進行以下前處理，其步驟如下：

- ① 將鈦試片用砂紙刨光依序 240、600、800、1200、2400 至 4000 號。
- ② 置於丙酮中利用超音波(Ultrasonic bath)震盪 10 分鐘。
- ③ 後用去離子水清洗並濕潤。
- ④ 至於酒精中利用超音波(Ultrasonic bath)震盪 5 分鐘。

(2)陰極處理：

① 酸電解：將鈦試片置於陰極以白金片置於陽極，1 莫耳濃度的硫酸當電解液，在室溫下分別以 10⁻¹ 至 5ASD 的電流密度，處理時間分別以 1 至 10 分鐘(極間距離 3 公分)。

② 後用蒸餾水清洗並濕潤。

(3)陽極處理：

① 陽極氧化：將鈦試片置於陽極，以白金為陰極，以 5 莫耳濃度氫氧化鈉為電

解液，通以 1 至 30ASD 的直流電 10 分鐘。

② 用去離子水清洗並濕潤。

③ 置於去離子水中利用超音波(Ultrasonic bath)震盪 3 分鐘。

④ 置於丙酮中利用超音波震盪 3 分鐘。

⑤ 置於去離子水中利用超音波震盪 3 分鐘。

⑥ 置於去酒精中利用超音波震盪 3 分鐘。

(4)顯微結構及特性量測

製成之鈦基金屬牙科植體的物理性質、化學性質的觀察分別以場發射電子顯微鏡(FE-SEM)觀察鈦基金屬植體表面經電化學表面改質後所產生的網狀奈米多孔性二氧化鈦之表面顯微形態，以掠角 X 光繞射儀(GIXRD)進行對鈦金屬牙科植體氧化膜之結構分析，以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察鈦金屬牙科植體顯微結構的關係，以 X 光光電子能譜儀(XPS)對鈦金屬牙科植體進行表面元素 Ti-O 鍵結能分析及經處理後氧化層之縱深分析，以電化學組抗分析儀(EIS)對鈦金屬植體進行表面氧化層阻抗分析，藉此判斷氧化層的膜厚或緻密性。

四、結果與討論

圖一為鈦金屬植體經陰極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態，由圖中可清楚觀察到其表面並無明顯均勻之多孔性結構。圖二為經陽極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態，由圖中可清楚觀察到其表面具有少量奈米孔洞且無形成多層網狀結構。圖三為經陽極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態，而此鈦金屬植體為提昇陽極電流密度後所做表面型態分析，由圖中可清楚觀察到其氧化層有溶出現象而導致於表面多孔性氧化層遭受到侵蝕導致鈦金屬植體成為平滑狀態。圖四為經過電化學陰極處理後再以陽極處理之以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態，由圖中可清楚觀察到其表面為多孔性且為多層三維立體之結構，而由圖中的刻度尺所顯示其孔徑大小已達奈米級尺寸，孔徑大小外層約為 100 奈米而內層約

為 20-50 奈米，經電化學陰極處理後再經陽極處理可得多層網狀奈米多孔性結構之氧化層。圖五為 X 光光電子能譜儀進行經陰極處理後再進行陽極處理之鈦金屬植體表面二氧化鈦氧化層之鈦及氧元素之縱深分析，二氧化鈦為鈦和氧的鍵結，縱深分析以時間為主來偵測鈦和氧的原子百分比，而每秒鐘氬氣之濺擊速率為 0.1 nm/s，由圖中觀察到本研究以 600 秒為一個單位來進行鈦和氧的原子百分比直至氧沒有為止，來推論其氧化層厚度濃度曲線的遞減得知，後之鈦金屬植體其氧化層厚度可達 300 奈米。圖六為 X 光光電子能譜儀所作表面元素鍵結能分析，由圖中所示為固定陽極電流密度而改變陰極電流密度為 0.1、1、3 及 5，隨陰極處理之電流密度增加至 5 ASD 時，O 1s 鍵結繞射峰明顯由 531 電子伏特往 530 電子伏特移動，此為鈦和氧產生鍵結形成二氧化鈦所造成的偏移現象。圖七為鈦金屬植體經處理後以電化學組抗分析儀所作之氧化層阻抗分析，圖中所示為三個不同條件所進行之分析，條件一為陽極處理其電流密度 20 ASD 條件二及條件三為陽極處理電流密度固定為 20ASD 改變陰極處理電流密度為 1 ASD 和 5 ASD，藉此來觀察無陰極處理及陰極處理的電流密度不同所造成的影響，由圖中所示阻抗值會隨著陰極電流密度的增強而增加，其阻抗值之由大致小分別為有經陰極處理電流密度為 5 ASD 其次為 1 ASD 最後才是未經陰極處理只做陽極處理的鈦金屬植體。圖九為經陰極處理後由穿透式電子顯微鏡所做的顯微結構分析，由圖八所示為經陰極處理後的鈦金屬植體經電子顯微鏡明視野觀察後顯示經陰極處理後，鈦金屬基地的確有奈米結構相的存在，氫化鈦的相存在，而氫化鈦具有奈米相。圖九為以電子顯微鏡對鈦基地所做的選區繞射分析的確具有氫化鈦的存在，而氫化鈦具有奈米結構。圖十為未經處理、經陽極處理及經陰極-陽極處理所產生氧化層厚度之示意圖，由圖中可知鈦金屬植體經陰極-陽極處理後之氧化層厚度遠厚於只經陽極處理鈦金屬植體或未經處理鈦金屬植體。

本研究採用所採用為商業用純鈦，而在進行電化學處理前，必須經機械研磨從 240、600 至 4000 號以確保實驗的一致性，之後先進行陰極處理於鈦金屬植體表面上產生氫化鈦的結構相再以電化學陽極處理使氫化鈦溶解於鹼性溶液中進而產生多層網狀奈米多孔性結構之氧化層，這是一種有別以往的新處理方式，不僅可產生多層網狀奈米多孔性結構之氧化層，更可使其氧化層的厚度增加，亦可大幅減短其處理時間。而根據 2000 年有學者研究顯示若二氧化鈦表面具有多孔性結構將會引導骨組織向植體內生長進而增加骨整合的效果¹⁷，於 2001 年有學者對不同孔徑大小以細胞實驗進行生物相容性的評估，其以 0.5 微米、16 微米及 50 微米等三種不同孔徑大小進行細胞實驗，研究結果發現孔徑以 0.5 微米的細胞密度最高¹⁸，由此可知孔徑極有可能是越小越好，因此本研究希望再使孔徑更小，由電子顯微鏡的表面型態觀察可得知本研究已將孔徑控制為 100 奈米以下，以一般而言孔徑越小氧化層的厚度就越薄，但經過陰極處理後再進行陽極處理不但孔徑變小而氧化層厚度更厚，一般自然形成二氧化鈦的厚度約為 1~5 奈米¹⁹，而一般陽極處理的厚度約為 135~140 奈米²⁰，而經電化學陰極處理後再進行陽極處理比一般陽極處理多出 2 至 3 倍比未經處理多出數百倍之多，其氧化層厚度可達到 300 奈米以上，其多層奈米多孔性的結構不僅可引導骨向植體內生長，其更厚的氧化層可以有效阻止金屬離子的釋出，以進一步增加鈦金屬植體的生物相容性，使人體排斥外來物的反應減至最低。綜觀研究分析結果顯示隨陰極電流密度增加氧會和鈦金屬形成二氧化鈦，此外，電流密度增加亦會使氧化層緻密性提高，此乃因為多餘的氧於鈦金屬中形成插入原子，致使經處理後的產生緻密現象，此將使植體抗蝕能力上升。

本研究亦更進一步釐清奈米多孔性的形成的機制，2002 年有學者以低掠角 X 光繞射儀及電子顯微鏡對鈦金屬表面進行分析，其發現氫化鈦為形成多孔性結構的主

要因子，由於鈦金屬於自然環境中氫非常容易吸附於鈦金屬表面形成氫化鈦，再經由長時間鹼液的浸泡，氫會溶解於鹼液中而形成多孔性的結構²¹，為的証實氫化鈦對多孔性影響這些學者以人為電化學的方式使氫吸附於鈦金屬表面，同時以低掠角 X 光繞射儀及電子顯微鏡進行分析，實驗發現當電流密度的增加會使氫的吸附量增加而使鈦金屬氧化層多孔性更趨完美²²，而本研究以穿透式電子顯微鏡對經過陰極處理的試片進行顯微結構分析，發現鈦金屬植體經陰極處理後表面存在著奈米結構相之氫化鈦，因此先進陰極處理後會有奈米相的氫化鈦生成於鈦金屬基地上，再經陽極處理會使奈米相之氫化鈦溶出，因而會形成奈米多孔性的氧化層，但因浸泡鹼液的方式只能於對鈦金屬表面生成氧化鈦，故多孔性結構只於表面形成，並無法達到多層網狀結構，而陽極處理除了可利用不同電流密度來加速反應外，更可對深層氫化鈦進行反應而形成多層奈米多孔性的氧化層，因此可利用陰極-陽極處理，將可使鈦金屬植體表面生成的孔徑奈米化，且氧化層更厚更緻密。

五、計畫成果自評

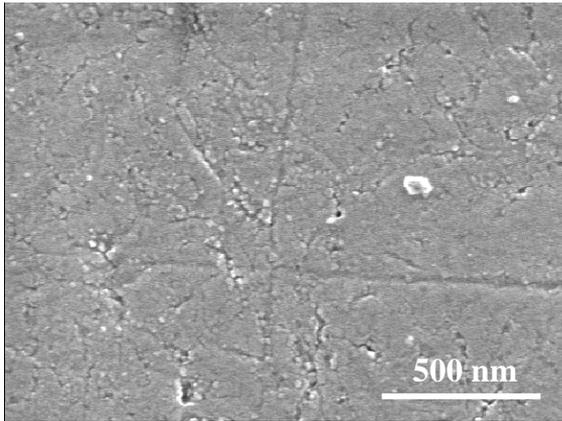
本計畫按原計畫規定方向，完成結果如下：

產生奈米多孔性氧化層氫化鈦為一重要因子，若無於鈦金屬植體表面形成奈米氫化鈦之結構相，即無法產生奈米多孔性之氧化層，而由穿透式電子顯微鏡分析得知陰極處理的確可氫化鈦生成於鈦金屬植體，經陰極處理會生成奈米級氫化鈦，而經陰極處理後再進行陽極處理可生成三維立體奈米多孔性氧化層，氧化層厚度達到 300 奈米比未經處理厚數百倍或單獨陽極處理厚數倍之多。綜合上述多層奈米多孔性的氧化層並無法單獨只經陰極處理或單獨陽極處理可生成，必須先進行陰極處理使氫化鈦吸附於鈦金屬植體上再進行陽極處理使氫化鈦溶出鹼液中，這是欲使氧化層孔徑更小而氧化層更厚的必要步驟。

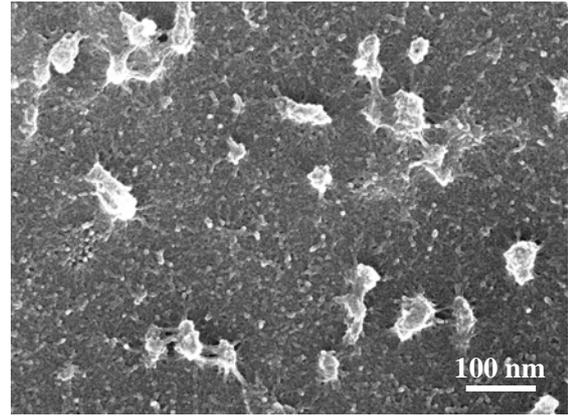
六、參考文獻

- [1] Hench LL and Ethridge EC. An interfacial approach. In "Biomaterials" 1st ed, Academic Press, INC., pp.18-21, 1982.
- [2] Steinemann SG. Titanium--the material of choice. *Periodontol* 2000, 17: 7-21, 1998.
- [3] Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ and Lemons JE. Ophthalmologic applications. In "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine" 1st ed, San Diego Elsevier, pp. 342, 1996.
- [4] Ida K, Togaya T and Suzuki S. Mechanical characteristics of pure titanium and Titanium alloys. *Jpn J Dent Mater*, 2: 765-771, 1983.
- [5] Lautenschlager EP and Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J*, 43: 245-253, 1993.
- [6] Groot KDE. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials*, 1: 47-50, 1980.
- [7] Shir Khanzadeh M. Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes. *J Mater Sci Mater Me*, 6: 90-93, 1995.
- [8] Huang N, Yang P and Cheng X. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition. *Biomaterials*, 19, 771-776, 1998.
- [9] Sonoda T and Kato M. Topographic fidelity of Ti-O film deposited onto Ti-6Al-4V alloy substrate to its surface by reactive DC sputtering. *Materials Research Bulletin*, 32, 1419-1426 (1997).
- [10] Xuebin Z, Minhui H and Chuanxian D. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials*, 21: 841-849, 2000.
- [11] Kasemo B and Lausmaa J. Material-tissue interfaces: the role of surface properties and processes. *Environ Health Perspect*. 1994 5: 41-45..
- [12] Sunny MC, Sharma CP. Titanium-protein interaction: changes

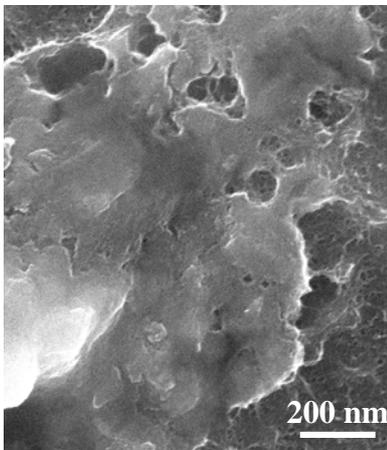
- with oxide layer thickness. *J Biomater Appl*, 6: 89-981, 991.
- [13] Kim HM, Miyaji F, Kokubo T and Nakamura T., Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *J. Biomed Mater Res*, 32: 409-417, 1996.
- [14] Nishiguchi S, Nakamura T, Kobayashi M, Kobayashi M, Kim HM, Miyaji F and Kokubo T. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, 20, 491-500 1999.
- [15] Kokubo T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. *Acta Mater*, 46: 2519-2527 1998.
- [16] Yan WQ, Nakamura T, Kobayashi M, Kim HM, Miyaji F and Kokubo T. Bonding of chemically treated titanium implants to bone. *J Biomed Mater Res*, 37: 267-275 (1997).
- [17] Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nishiguchi S and Nakamura T. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. *J Biomed Mater Res*, 553-557, 2000.
- [18] Akin FA, Zreiqat H, Jordan S, Wijesundara MB, Hanley L. Preparation and analysis of macroporous TiO₂ films on Ti surfaces for bone-tissue implants. *J Biomed Mater Res*, 57: 588-96 2001.
- [19] Gretzer C, Eriksson AS, Allden B, Ericson LE and Thomsen P. Monocyte activation on titanium-sputtered polystyrene surfaces in vitro: the effect of culture conditions on interleukin-1 release. *Biomaterials*, 17: 851-858, 1996.
- [20] Sul YT, Johansson CB, Jeong Y and Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Med Eng Phys*, 23: 329-46, 2001.
- [21] Tanaka SI, Aonuma M, Hirose N and Tanaki T. The Preparation of Porous TiO₂ by Immersing Ti in NaOH Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 149: 167-171, 2002.
- [22] Tanaka SI, Aonuma M, Hirose N and Tanaki T. The Preparation of Porous TiO₂ by Immersing Ti in NaOH Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 149: 186-190, 2002.



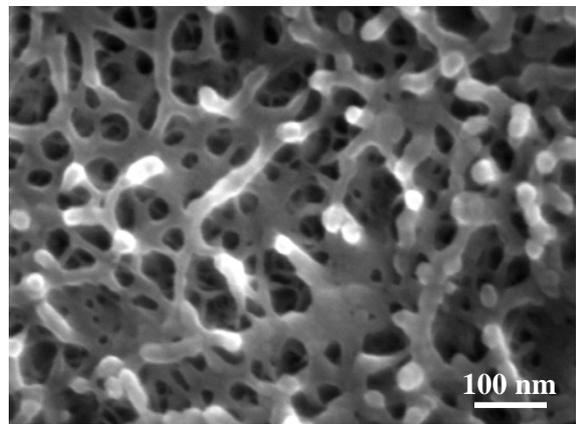
圖一、鈦金屬植體經陰極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態。



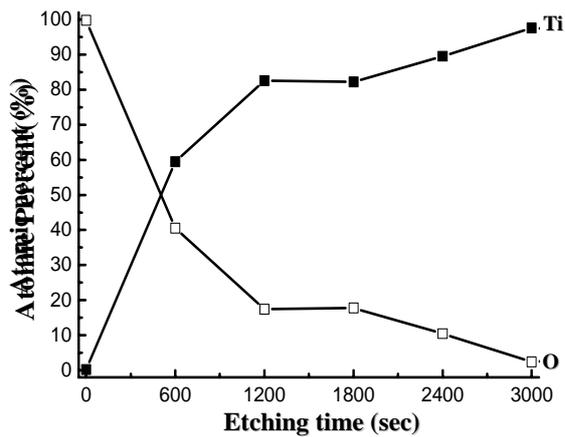
圖二、經陽極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態。



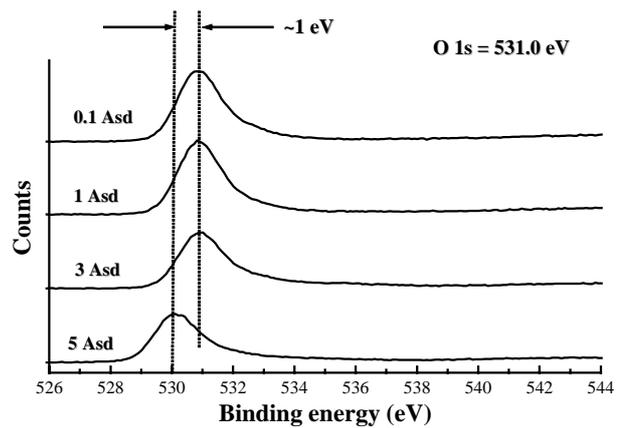
圖三、陽極處理後以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態。



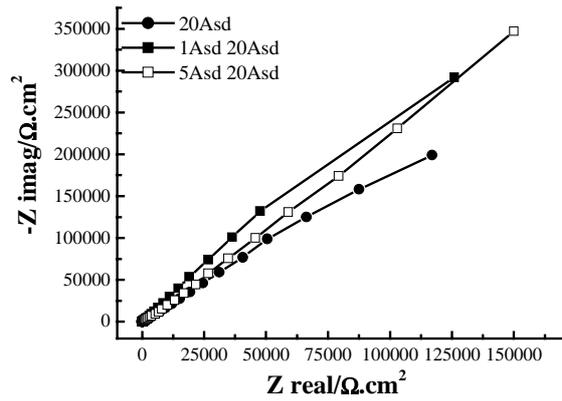
圖四、經過電化學陰極處理後再以陽極處理之以掃描式電子顯微鏡觀察後之表面型態。



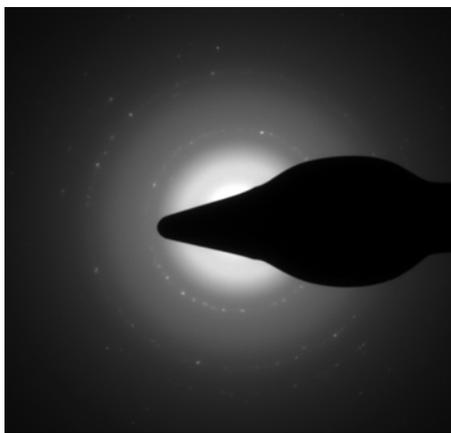
圖五、X 光光電子能譜儀進行經陰極處理後再進行陽極處理之鈦金屬植體表面二氧化鈦氧化層之鈦及氧元素之縱深分析。



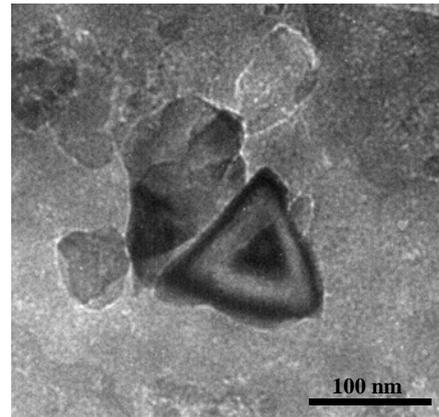
圖六、為 X 光光電子能譜儀所作表面元素鍵結能分析。



圖七、經電化學處理後之氧化層阻抗分析。



圖九、經陰極處理後以電子顯微鏡對鈦基地所做的選區繞射分析。



圖八、經陰極處理後的鈦金屬植體以電子顯微鏡明視野觀察。

1~5 nm	~0 nm	135~140 nm	300~330 nm
	Cathodic	Anode oxidized	Cathodic -Anode oxidized
CP-Ti or Ti-6Al-4V	CP-Ti or Ti-6Al-4V	CP-Ti or Ti-6Al-4V	CP-Ti or Ti-6Al-4V

圖十、(a)未經處理(b)經陰極處理(c)經陽極處理及(d)經陰極-陽極處理所產生氧化層厚度之示意圖。