

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2026.04.003

银制品表面氧化铝保护膜的机械与耐腐蚀性能

杨永亮¹, 张泓筠², 莫秋燕², 李娜¹, 付秀华³

(1. 皖西学院 电气与光电工程学院, 安徽 六安 237012; 2. 凯里学院 微纳和智能制造教育部工程研究中心, 贵州 凯里 556011; 3. 长春理工大学 中山研究院, 广东 中山 528437)

摘要: 为提高银制品的机械与耐腐蚀性能, 采用热原子层沉积技术, 以三甲基铝(TMA)和水为前驱体, 在抛光后的925银表面制备了不同厚度的氧化铝保护膜。结果表明, 膜厚与色差(ΔE)呈非线性关系, 当膜厚为125 nm时存在色差极小值且不影响银制品外观; 沉积125 nm保护膜后, 初始接触角由77.7°降至58.1°, 暴露于空气中逐渐增大至72.8°; 压痕测试表明, 镀膜后最大纳米压痕硬度提升至基底的5.5倍, 但显微硬度未见提升。纳米划痕测试中, 保护膜在法向载荷488 μN 、划痕深度122 nm时失效; 低载荷摩擦磨损实验表明, 镀膜后摩擦系数增大, 且保护膜在持续摩擦86 s时失效; 耐腐蚀测试中, 镀膜样品在0.1 mol/L的硫化钠溶液中浸泡40 min未发生腐蚀变色, 然而硫化钠溶液对保护膜的侵蚀是最终发生腐蚀的主要原因。
关键词: 银制品; 原子层沉积; 氧化铝保护膜; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ050 文献标志码: A

Mechanical and corrosion resistance properties of alumina protective coatings on silver substrates

YANG Yongliang¹, ZHANG Hongyun², MO Qiuyan², LI Na¹, FU Xiuhua³

(1. School of Electrical and Photoelectronic Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, China; 2. Engineering Research Center of Micro-Nano and Intelligent Manufacturing of Ministry of Education, Kaili University, Kaili 556011, China; 3. Zhongshan Research Institute of Changchun University of Technology, Zhongshan 528437, China)

Abstract: To enhance the mechanical properties and corrosion resistance of silver products, alumina protective coatings with varying thicknesses were deposited onto polished sterling silver substrates using thermal atomic layer deposition with trimethylaluminum (TMA) and H_2O as precursors. Results indicate that the coatings thickness exhibits a nonlinear relationship with the color difference (ΔE). A minimum ΔE value was observed at the optimal thickness of 125 nm, which preserved the silver's visual appearance. After depositing the Al_2O_3 coating of 125 nm, the initial contact angle on polished 925 silver decreased from 77.7° to 58.1°, then gradually increased to 72.8° upon air exposure. Nanoindentation tests reveal a 5.5-fold increase in maximum nanohardness compared to the bare substrate, though no significant improvement in microhardness was detected. During nanoscratch testing, coating failure occurred at a normal load of 488 μN and a scratch depth of 122 nm. Low-load tribological measurements indicate an friction coefficient increases for coated samples, with coating failure occurring after 86 s of continuous sliding. Corrosion resistance testing show no visible tarnishing after 40 min immersion in 0.1 mol/L Na_2S solution.

收稿日期: 2025-07-25 修回日期: 2025-11-06

通信作者: 杨永亮(1984—), 男, 博士, 教授, 研究方向为光学薄膜与技术, e-mail: 310147155@qq.com

基金项目: 黔东南州科技计划项目(黔东南科合基础(2022)08号); 安徽省质量工程项目(2022XSXX248); 中山市引进创新团队项目(CXTD2023008); 皖西学院高层次人才科研启动项目(WGKQ2021049)

引用信息: 杨永亮, 张泓筠, 莫秋燕, 等. 银制品表面氧化铝保护膜的机械与耐腐蚀性能[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(4): 18-24.
YANG Yongliang, ZHANG Hongyun, MO Qiuyan, et al. Mechanical and corrosion resistance properties of alumina protective coatings on silver substrates[J]. Plating and Finishing, 2026, 48(4): 18-24.

However, the corrosion of protective coating by sulfide ions is identified as the primary mechanism ultimately leading to corrosion failure.

Keywords: silver products; atomic layer deposition; alumina protective coatings; corrosion resistance

银(Ag)因其独特的物理化学性质,广泛应用于珠宝首饰、电子器件及抗菌材料等领域。然而,活泼的化学性质导致银制品(如银器、银涂层、银饰品等)在空气中暴露后极易发生表面变色。另外,高纯度银硬度较低、质地较软,在使用过程中易因摩擦产生划痕,增大表面粗糙度并降低光泽度,不仅损害其美观性和功能性,也增加了后期维护成本。传统的浸渍、涂覆、电镀等表面保护方法^[1-3]虽能在一定程度上延缓腐蚀,但普遍存在缝隙及棱角处难覆膜、厚度均匀性差、缺陷密度高及膜层结合力弱等不足,难以提供长期有效的保护。原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)技术以其优异的均匀性、保形性和精确的厚度可控性,为解决上述问题提供了可能。氧化铝(Al_2O_3)具有良好的化学稳定性、耐磨性、较高的硬度,其作为阻隔层能有效阻挡氧气、硫化物、水汽等介质接触银制品表面,提高其耐腐蚀及机械性能^[4-6]。然而ALD制备 Al_2O_3 保护膜的应用仍存在挑战:膜层厚度越薄其缺陷密度越高,防腐性能及机械性能越差^[7];而增加膜厚虽可改善性能,但色差也随之增大^[8],影响银制品的外观。因此,如何在优化 Al_2O_3 保护膜耐腐蚀及机械性能的同时,有效平衡其厚度与色差,成为实现银制品长效保护亟待解决的关键问题。

本文采用ALD技术在抛光后的925银表面沉积了不同厚度的 Al_2O_3 薄膜,研究了膜厚与色差的关

系,确定了色差极小值时的保护膜厚度,研究了 Al_2O_3 薄膜对银制品表面的疏水、耐腐蚀及机械性能的影响,并揭示了保护膜在硫化钠溶液中的失效机理,以期实现对银制品的长效保护。

1 实验

实验在T150型ALD设备上,基底温度设定为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,前驱体为三甲基铝(TMA)和去离子水(H_2O)。工艺参数如下:TMA pulse time/TMA purge time/ H_2O pulse time/ H_2O purge time分别设置为25 ms/20 s/30 ms/20 s。选用尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的925银作为基底。采用PG-1金相抛光机对925银进行抛光处理,先后用1200、1500和1800目金相砂纸进行研磨,最后采用金相抛光布结合XY-350型金相抛光剂进行抛光,多晶金刚石微粉抛光剂的粒度为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$,抛光时用图1所示夹具固定样品(图1中未标注尺寸公差,按GB/T1804—m标准执行)。该夹具顶端与轴承配合,操作时手持轴承外壳并施加前后摆动,使样品在抛光过程中随磨轮转动而自转,从而实现均匀抛光并提高表面面型精度。抛光后样品依次经超声波清洗和高纯氮气吹干。在N(100)型硅片上进行同步沉积 Al_2O_3 薄膜,以获得膜层表面形貌及膜厚信息,膜层表面形貌采用Bruker Dimension ICON型号原子力显微镜进行测量,如图1(b)所示,轮廓算术平均偏差(R_a)为 0.28 nm 。膜层厚度采用SE-VM型椭圆偏振光谱仪测量。

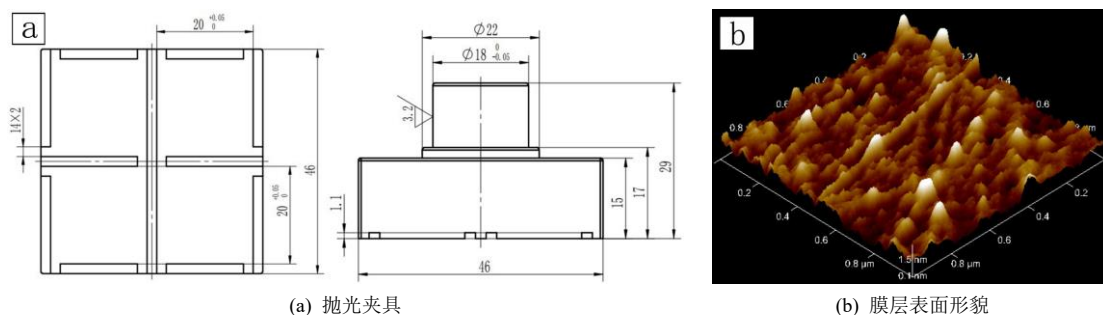


图1 抛光夹具及氧化铝膜层表面形貌

Fig.1 Polishing fixture and surface morphology of Al_2O_3 coating

2 结果与分析

2.1 保护膜厚度与色差

基于TFCalc膜系设计软件的模拟结果表明,在

银制品表面沉积 Al_2O_3 保护膜后,色差(ΔE)与膜厚呈非线性关系,如图2(a)所示,值得注意的是,当膜厚处于 $104\sim 137\text{ nm}$ 范围内时,其色差均小于人眼可

见色差的临界值2.5且在125 nm附近出现极小值^[9]。实验测量值与理论模拟结果虽存在微小偏差，但二者变化趋势一致，均在125 nm处观测到色差极小

值，且该厚度附近存在较宽的允差范围。银表面沉积不同厚度保护膜后的外观如图2(b)所示。基于上述分析，保护膜厚度选定为125 nm。

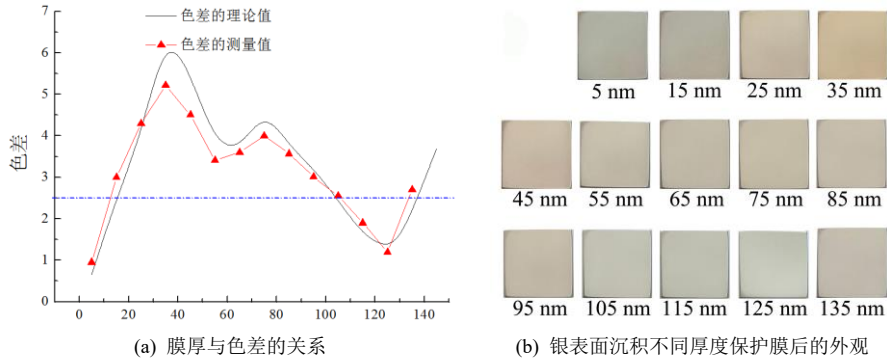


图2 保护膜厚度与色差的关系

Fig.2 Relationship between thickness and color difference of the coatings

2.2 接触角

如图3(a)~(c)所示，抛光后的925银表面的接触角为77.7°，沉积保护膜后接触角降低到58.1°，镀膜后表面变得亲水，主要原因是Al₂O₃薄膜本身的高表面能和表面羟基化^[10]。

暴露于空气中30 d后，接触角增加到72.8°，主要原因如下：① 由于ALD-Al₂O₃具有高表面能，容

易吸附空气中的有机污染物，在亲水表面形成疏水覆盖层^[11]；② 在空气中存放时，部分-OH基团会缓慢脱水，形成Al-O-Al键，降低表面极性，从而增加疏水性^[12]。虽然沉积保护膜初期表面变得亲水，但长期存放在空气中，接触角会逐渐增大并接近未镀膜表面的接触角，说明沉积Al₂O₃保护膜未能提高银制品表面的疏水性能。

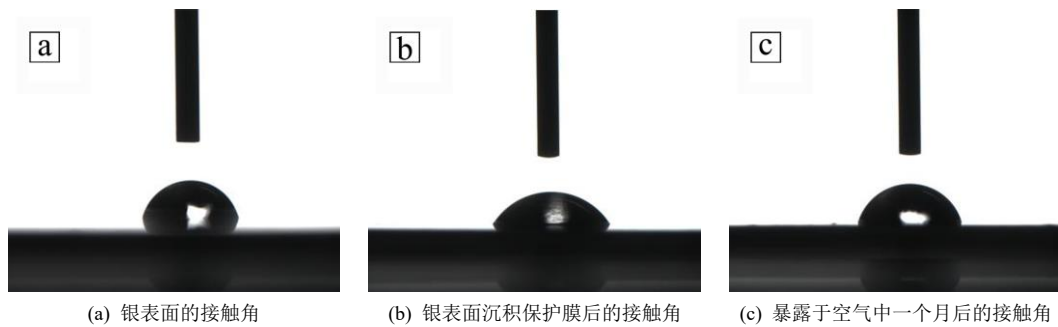


图3 镀膜前后的接触角

Fig.3 Contact angle of the coatings before and after plating

2.3 耐磨性

摩擦磨损测试在UMT-2摩擦试验机上完成，摩擦方式为线性往复运动，载荷60 mN，摩擦速率为20 mm/s，摩擦行程为5 mm，摩擦副为直径6 mm的Al₂O₃球。图4(b)(c)的磨痕形貌分析表明，未镀膜的银基底表面的磨痕宽度约为34 μm，沿着磨痕方向出现深浅不一的划痕，镀膜后的磨痕宽度约为45 μm，理论上的最大深度约为84.4 nm，低于125 nm的膜厚。由图4(c)中c₁、c_m和c₂处的局部放大图为4(d)~(f)，由于保护膜碎片被反复碾压，在磨痕中心区域形成类似于蜂窝状的磨痕形貌，磨痕边缘处出

现裂纹及断裂的保护膜碎片。镀膜前后摩擦时间与摩擦系数的关系如图4(a)所示，未镀膜银基底的摩擦系数先升后降，130 s后趋稳且略有上升，这主要是由于摩擦初期硬质球形Al₂O₃摩擦副与软银基底接触面积小，高压强引发塑性变形与犁削效应，导致磨损加剧，接触面积增大，摩擦系数上升；随着接触面积的增大，压强降低，磨屑经反复碾压形成转移膜，发挥固体润滑作用，摩擦系数下降；持续摩擦升温致使磨痕处银基底软化，屈服强度降低^[13]，犁削作用增强，摩擦系数略有上升。

镀膜后摩擦系数整体升高，86 s时发生突变且

波动加剧,保护膜失效。失效机制如下:往复摩擦产生的剪切及压应力在缺陷处集中,伴随界面热积累,局部温升,薄膜与基底热膨胀系数差异诱发热应力,加速了保护膜的疲劳损伤;软基底塑性变形

使薄膜承受弯曲和拉伸应力,诱发 Al_2O_3 薄膜在缺陷处萌生微裂纹并扩展^[14],最终导致薄膜发生破裂和剥落,致使摩擦系数急剧上升且摩擦系数波动加剧。

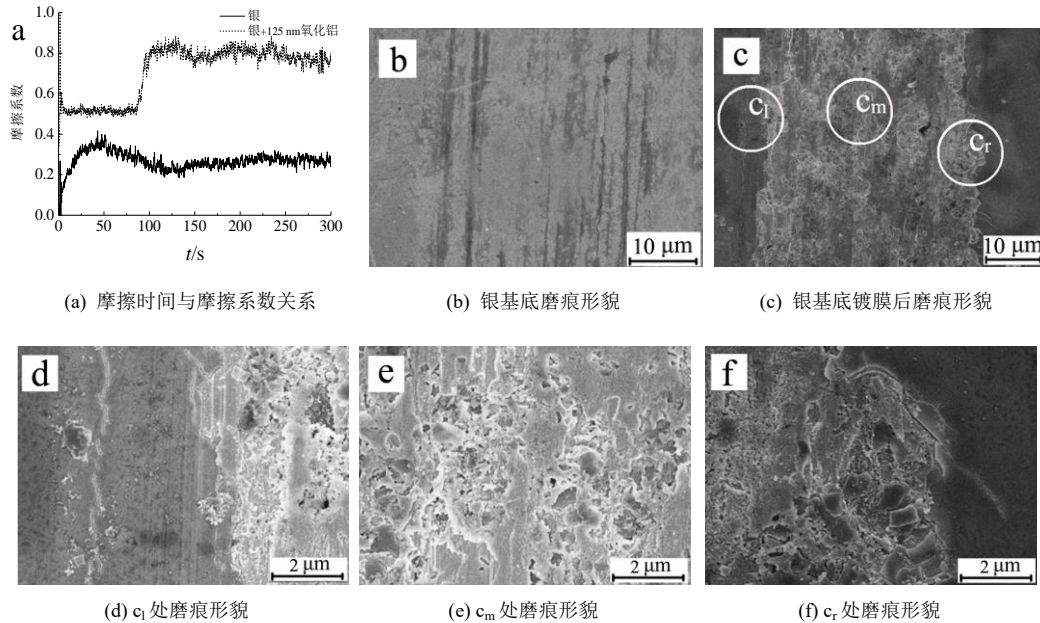


图4 镀膜前后的摩擦系数及磨痕形貌

Fig.4 Friction coefficient and wear morphology of the coatings before and after plating

2.4 纳米压痕及划痕测试

纳米压痕仪型号为Bruker Hysitron Ti 980, 加载、保持和卸载时间分别为2、5和2s。如图5所示,当压入深度小于14 nm时,镀膜样品的纳米压痕硬度随压入深度的增加而增大;在压入深度约为14 nm时,硬度达到最大值8 GPa,该值接近 Al_2O_3 薄膜的真实硬度^[15]。当压入深度超过14 nm后,由于压入深度超出 Al_2O_3 保护膜厚度的10%,基底效应逐渐增强,导致膜基复合体系的硬度随压入深度的进一步增大而减小。因银基底塑性流动应力远低于 Al_2O_3 ,整体硬度逐渐趋近于银基底的硬度值。载荷-位移曲线分析表明,在压入深度约20~80 nm范围内出现了不同程度的“突跳”现象,这可能是由该深度下 Al_2O_3 保护膜发生开裂所致^[16],加速了膜基复合硬度的下降。在浅压入深度区域(<14 nm),纳米压痕硬度偏低,其原因可能是薄膜表面粗糙度、压头尖端钝化效应以及表面吸附层的共同影响;随着压入深度的增加,压头与保护膜充分接触,测得的硬度值逐渐上升。925银基底的硬度随压入深度的增加而逐渐降低,这是压痕尺寸效应的典型表现^[17],其最大硬度值为1.45 GPa。最大膜基复合硬

度约为银基底硬度的5.5倍。由载荷-位移曲线可知,在最大载荷为845 μ N时,有、无保护膜样品的最大压入深度分别为123和161 nm,残余位移比分别为0.8和0.9。上述结果表明,在加载过程中,虽然硬质 Al_2O_3 薄膜对软质银基底提供了有效的支撑作用,但也在一定程度上限制了基底的弹性恢复能力。

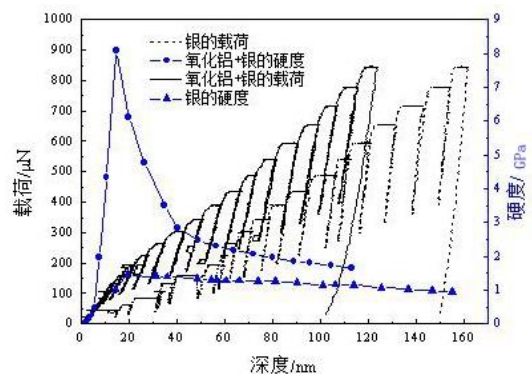


图5 载荷位移曲线

Fig.5 Load-displacement curves

采用Bruker Hysitron Ti 950型纳米划痕仪进行测试,加载时间为15 s。随着法向载荷逐渐增加,划痕深度相应增大,同时切向载荷持续增加,如图6所

示, 当法向载荷增至488 μN 时, 划痕深度达到122 nm, 对应的切向载荷为107 μN 。此时划痕深度急剧增加, 同时切向载荷呈现骤降后迅速回升的特征, 该现象表明保护膜已从基底表面完全剥落^[18]。

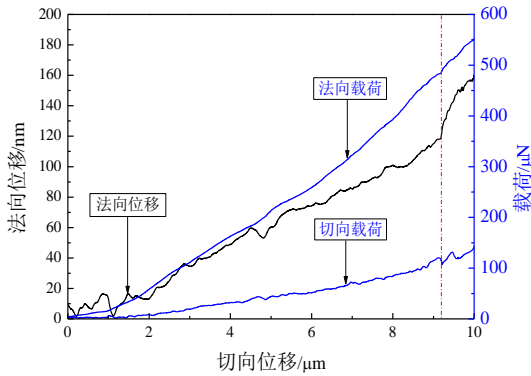


图6 划痕测试图

Fig.6 Scratch test diagram

2.5 显微硬度

采用HVS-5Z数显自动转塔型显微硬度计进行显微硬度测试, 载荷大小为2.94 N, 保压时间10 s。

镀膜前、后银基底的压痕形貌如图7(a)(b)所示, 压痕对角线清晰且边缘呈弧形, 这是由于在加压过程中, 压痕边缘区域发生了一定的弹性变形, 卸载后压痕边缘区域发生了不同程度的弹性恢复, 导致其4个边缘向中心弯曲。镀膜样品的压痕内部及边缘区域均产生了裂纹, 其中压痕对角线处的裂纹宽度最大。此外, 在压痕对角线末端, 裂纹沿对角线方向萌生并扩展, 并在压痕对角线末端向外产生了不同长度的巴氏裂纹^[19]。相比之下, 未镀膜银基底表面仍保持光滑, 表明银基底具有良好的韧性, 而 Al_2O_3 薄膜韧性较差。镀膜样品压痕对角线处裂纹较宽, 主要是由于该方向是压痕下方最大拉应力的集中区域, 在膜基体系中, 这种高拉应力导致膜基界面在该方向发生脱层失效, 进而形成较宽的缝隙状裂纹。同时, 压痕对角线末端的应力超过 Al_2O_3 保护膜的断裂强度, 导致裂纹萌生并沿对角线方向扩展。镀膜与未镀膜样品的压痕对角线长度相同, 显微硬度均约为87 $\text{HV}_{0.3}$ 。这表明在测试载荷下, 125 nm厚度的 Al_2O_3 保护膜未能提高银基底的显微硬度。

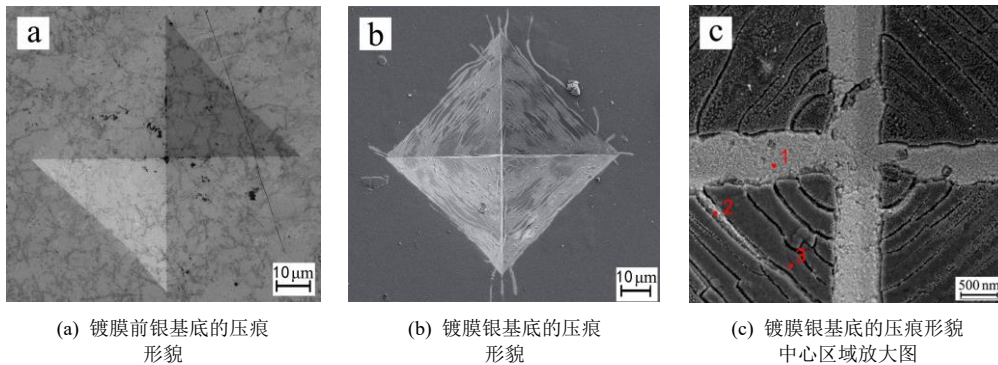


图7 镀膜前后压痕形貌

Fig.7 Indentation morphology of the coatings before and after plating

表1列出了图7(c)(图7(b)中心区域放大图)中位置1、2和3的Al、O、S和Ag元素测试结果。裂纹处均可检测到少量Al元素, 但随着裂纹宽度增加, 裂纹处Al、O元素含量降低, 而S元素含量升高。这归

因于保护膜破裂后, 暴露的银基底在空气环境中被腐蚀生成了硫化物。位置3处O元素含量较高, 可能是由于保护膜表面的化学吸附氧所致^[20]。

表1 压痕不同位置处的EDS测试

Tab.1 EDS analysis of crack at different locations

	位置1原子数 分数/%	位置2原子数 分数/%	位置3原子数 分数/%
Ag	79.94	61.47	10.14
Al	3.34	6.76	15.1
O	16.39	31.54	74.76
S	0.33	0.23	0

2.6 耐腐蚀性能

采用0.1 mol/L硫化钠溶液对沉积有125 nm厚度 Al_2O_3 保护膜的925银进行加速腐蚀实验。实验过程中样品每隔5 min取出, 经清洗、吹干后测试 ΔE 随腐蚀时间的变化, 结果如图8(a)所示, ΔE 并非随腐蚀时间的增加而线性增大, 且在5~40 min腐蚀区间内, ΔE 的变化规律与图2中 ΔE 随膜厚的变化趋势相似, 推测腐蚀过程中保护膜厚度可能发生了变化, 为此在相同条件下对沉积保护膜的硅基底进行腐蚀处理, 并进行膜厚测试, 测试结果如图8(a)所示。

随着腐蚀时间延长, Al_2O_3 保护膜的累计去除厚度逐渐增加, 表明硫化钠溶液对保护膜具有侵蚀作用, 导致其逐渐减薄。因此当腐蚀时间小于40 min时, ΔE 的变化主要源于保护膜厚度的改变, 而非银基底本身的腐蚀, 表明保护膜具备优异的耐腐蚀性能^[21]。

根据图2所示的膜厚与 ΔE 的关系, 当腐蚀时间超过45 min, 由于剩余保护膜厚度减小, ΔE 应逐渐降低, 然而实验结果却显示 ΔE 持续增大, 为此通过

观察腐蚀后表面形貌发现: 经50 min腐蚀后薄膜表面形成了局部的岛状腐蚀区域, 如图8(b)所示。腐蚀区域的出现增大了 ΔE , 进一步表明薄膜越薄, 其缺陷密度越大。该过程的腐蚀机理如图9所示, 随着腐蚀时间延长, 保护膜厚度持续减小, 导致其缺陷逐渐暴露, 在缺陷暴露处, 硫离子扩散至 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 界面, 并在水和氧气的共同作用下与银发生反应, 生成灰黑色硫化银, 从而出现了岛状腐蚀区域, 最终当保护膜被完全去除后, 银基底发生全面腐蚀。

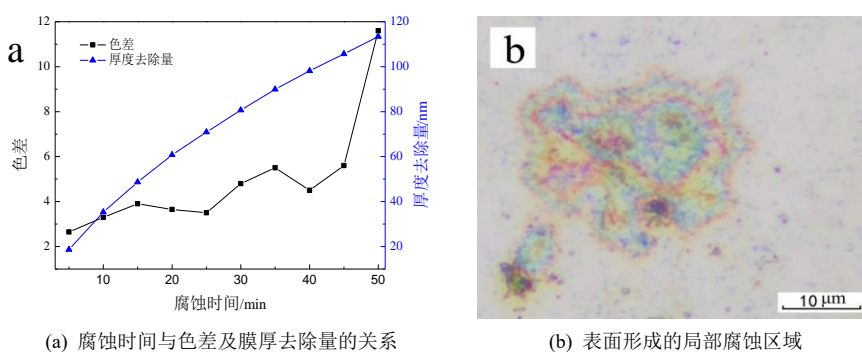


图8 腐蚀时间与色差、膜厚去除量的关系及局部腐蚀区域

Fig.8 Relationship between tarnish time, color difference and the removed thickness of the coatings and surface morphology of localized corrosion area

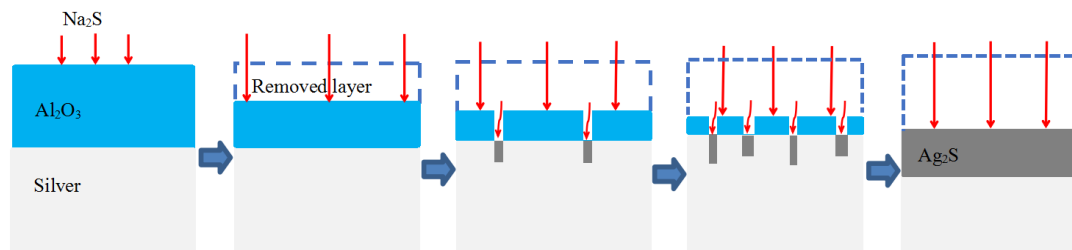


图9 沉积 Al_2O_3 保护膜的 925 银在硫化钠溶液中腐蚀机理

Fig.9 Corrosion mechanism of sterling silver with a deposited Al_2O_3 protective coating in sodium sulfide solution

3 结论

(1) Al_2O_3 保护膜的厚度与色差呈非线性关系, 当膜厚为125 nm时存在色差极小值且不影响银制品外观, 在抛光后的925银表面沉积125 nm厚度 Al_2O_3 保护膜后, 初始接触角由77.7°降至58.1°, 暴露于空气中逐渐增大至72.8°, 保护膜未能有效提升其疏水性能。

(2) 在925银表面沉积125 nm保护膜后, 最大纳米压痕硬度提升至基底的5.5倍, 但未提升其高载荷条件下的显微硬度, 沉积保护膜前后的显微硬度均为87 HV_{0.3}。保护膜在法向载荷488 μN、纳米划痕深度122 nm时, 从基底表面完全剥落; 直径为6 mm的 Al_2O_3 摩擦副, 在60 mN载荷条件下往复摩擦86 s

时保护膜失效, 保护膜提升了银基底在低载荷条件下的机械性能。

(3) 镀膜样品在0.1 mol/L的硫化钠溶液中浸泡40 min未发生腐蚀变色, 表明125 nm厚度 Al_2O_3 保护膜具备优异的耐腐蚀性能。由于硫化钠溶液对 Al_2O_3 保护膜的侵蚀作用, 导致膜层减薄后缺陷密度增加, 不断出现新的岛状腐蚀区域, 最终发展为全面腐蚀。

参考文献

- [1] 杨长江. 金银币变色机理和抗变色工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.

- [2] OATES T W H, LOSURDO M, S Noda, et al. The effect of atmospheric tarnishing on the optical and structural properties of silver nanoparticles[J]. *Applied Physics*, 2013, 46(14): 145308.
- [3] 祝鸿范, 周浩, 蔡兰坤, 等. 银器文物的变色原因及防变色缓蚀剂的筛选[J]. *文物保护与考古科学*, 2001, 13(1): 15-20.
- [4] PAUSSA L, GUZMAN L, MARIN E, et al. Protection of silver surfaces against tarnishing by means of alumina/titania- nanolayers[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206: 976-80.
- [5] ZHANG Y, BERTRAND J A, YANG R, et al. Electroplating to visualize defects in Al₂O₃ thin films grown using atomic layer deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 3269-3272.
- [6] ZHANG Y, SEGHEDE D, ABDULAGATOV A, et al. Investigation of the defect density in ultra-thin Al₂O₃ films grown using atomic layer deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205: 3334-3339.
- [7] CARCIA P F, MCLEAN R S, REILLY M H. Permeation measurements and modeling of highly defective Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition on polymers[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: 221901-221903.
- [8] HUANG J, YU X, SHUM P W, et al. Influence of ALD-Al₂O₃ film on anti-scratch and anti-tarnish of silver[J]. *Surface Engineering*, 2020, 37(4): 490-496.
- [9] MENEGAKI M, KOUTIVA I, KALIAMPAKOS D. Assessing the chromatic contrast in open surface excavations: a comparative study between subjective and quantitative approaches[J]. *Reclamation and Environment*, 2015, 29: 112-124.
- [10] LEE K, JUR J S, KIM D H, et al. Mechanisms for hydrophilic/hydrophobic wetting transitions on cellulose cotton fibers coated using Al₂O₃ atomic layer deposition[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 30: 01A163-1-01A163-6.
- [11] BAE J, SAMEK I A, STAIR P C, et al. Investigation of the hydrophobic nature of metal oxide surfaces created by atomic layer deposition[J]. *Langmuir*, 2019, 35, 5762-5769.
- [12] PUURUNEN R L. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/ water process[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(12): 121301.
- [13] 陈雄刚. 轴承钢表面 TiN 涂层与电镀银层摩擦磨损行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [14] FALLQVIST M, SAOUBI R M, ANDERSSON J M, et al. Mechanical and tribological properties of PVD-coated cemented carbide as evaluated by a new multipass scratch-testing method[J]. *Advances in Tribology*, 2012, 12: 305209.
- [15] DING J N, WANG X F, YUAN N Y, et al. The influence of substrate on the adhesion behaviors of atomic layer deposited aluminum oxide films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205: 2846-2851.
- [16] JIAN S R, LEE Y H. Nanoindentation-induced interfacial fracture of ZnO thin films deposited on Si(111) substrates by atomic layer deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 313-317.
- [17] MATTUCCI M A, CHERUBIN I, CHANGIZIAN P, et al. Indentation size effect, geometrically necessary dislocations and pile-up effects in hardness testing of irradiated nickel Author links open overlay panel[J]. *Acta Materialia*, 2021, 207: 116702.
- [18] 周佳. 铝合金/类金刚石薄膜的强结合界面设计与性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- [19] NOLAN D, LESKOVSEK V, JENKO M. Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the Vickers indentation method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 201(1): 182-188.
- [20] GUERRA N C, DOBELI M, MICHLER J. Reaction and growth mechanisms in Al₂O₃ deposited via atomic layer deposition elucidating the hydrogen source[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(20): 1-7.
- [21] GRISSOM C A, GRABOW N, RILEY C S, et al. Evaluation of coating performance on silver exposed to hydrogen sulfide[J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2013, 52: 82-96.