

DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2019.01.27

偏高岭土对蒸养混凝土界面区显微硬度及统计分布的影响

李一鸣, 贺智敏, 沈黄冰, 柳俊哲, 巴明芳
(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为获得蒸养掺偏高岭土(MK)混凝土界面区的微观力学性能,测试了不同MK掺量蒸养混凝土界面区的显微硬度,运用概率统计方法进行界面区显微硬度数据处理,并结合热重分析和电镜观察阐明其作用机理。结果表明:界面区显微硬度数据呈明显的离散分布特征,并不符合通常认为的正态分布,而更符合3-Parameter Lognormal Logistic分布;运用统计分析得到的界面区显微硬度曲线离散性较低,对界面区强度表征更加准确;掺偏高岭土增强了界面区显微硬度;随龄期增长,界面区显微硬度值增加,宽度减小;蒸养条件下,偏高岭土发生二次水化反应,消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体,生成更多的C-S-H凝胶,强化了界面区。

关键词: 蒸汽养护; 偏高岭土; 混凝土界面区; 显微硬度; 统计分布

中图分类号: TU528

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2019)01-0176-07

Effect of metakaolin on micro-hardness and statistical distribution of interfacial transition zone in steam-cured concrete

LI Yiming, HE Zhimin, SHEN Huangbing, LIU Junzhe, BA Mingfang

(Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to obtain the micro mechanical properties of interfacial transition zone (ITZ) of steam-cured concrete with metakaolin (MK), the micro-hardness of the interface area of steamed concrete with different MK content was tested, probabilistic statistical methods were used to process ITZ micro-hardness data of steam-cured concrete incorporating MK, and its action mechanism was clarified by thermogravimetric analysis and scanning electron microscope. Results indicate that micro-hardness data of the ITZ take on obvious discrete distribution characteristics, and do not meet the normal distribution, and more in line with the 3-Parameter Lognormal Logistic distribution. Using 3-Parameter Lognormal Logistic distribution makes the discreteness of the ITZ micro-hardness curve reduced and the characterization of ITZ strength is more accurate. Metakaolin increase concrete ITZ micro-hardness, and with the increase of curing age, the micro-hardness value of concrete ITZ increase and the ITZ width decrease. Under steam curing conditions, MK occurs a secondary hydration reaction with more consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals. More C-S-H gel are produced and the ITZ of steam-cured concrete is densified.

Key words: steam curing; metakaolin; interfacial transition zone of concrete; micro-hardness; statistical distribution

1 研究背景

近年来,装配式建筑对于混凝土预制构件需求大增,为提高混凝土预制构件的质量和生产效率,常采用掺加矿物掺合料结合蒸养工艺来改善混凝土的

水硬化性能^[1-3]。偏高岭土就是其中的一种矿物掺合料,其具有较高的火山灰活性,通常认为在常温养护混凝土中,将偏高岭土替换部分水泥,可提高体系整体密实度和强度,对后期强度提高尤为明显^[4-6]。蒸汽养护下,偏高岭土的火山灰效应更加

收稿日期:2018-09-27; 修回日期:2018-11-20

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY17E080007);宁波大学胡岚优秀博士基金项目(ZX2014000168)

作者简介:李一鸣(1993-),男,上海人,硕士研究生,从事建筑材料研究。

通讯作者:贺智敏(1973-),男,湖南邵阳人,博士,副教授,硕士生导师,从事混凝土结构耐久性,新型建筑材料研究。

明显,对混凝土早期强度发展有利,而且可细化孔结构,减轻蒸养对水泥基材料的热损伤,改善耐久性^[7-9]。

目前对掺偏高岭土混凝土的宏观力学性能研究已有不少,但微观力学方面的研究尚未见报道,而材料的微观性能是设计和改良材料性能的重要参考,故本文拟开展偏高岭土对蒸养水泥基材料界面区显微硬度的研究。

显微硬度测试最早用于研究金属、陶瓷和无机镀层等结构均匀材料的微观力学性能。其测试原理是将一个非常细微的金刚石四棱锥压头在已知加载力的作用下压在待测材料表面并保持一定时间,材料表面的硬度即为加载力与压痕尺寸的比值。由于显微硬度测试采用的加载力非常小(仅 0.981N),故得到的压痕尺寸很小(一般小于几十微米),因此可用于材料微观力学性能的特征。近年来,人们发现显微硬度在表征硬化水泥石、界面过渡区微观力学性能方面也具有独特的优势。但在测试水泥基材料表面显微硬度时也发现,由于数据离散性太大,经常得不出明确的结论,常需要进行统计分析。有的研究直接假定数据呈正态分布,剔除异常值后取平均值来表示材料的显微硬度值,这类处理方法的准确性有待论证^[10]。不少学者已意识到脆性无机材料显微硬度数据的离散分布特征随着实验条件不同,将会存在不同的分布^[11],水泥基材料界面过渡区硬度数据也存在不同程度的离散性,必须检验其数据的统计分布特征,然后才能进行定量地对比显微硬度值^[12]。

本文用 Minitab 软件检验了正态分布、罗杰斯特分布、韦伯分布以及伽马分布等与实际显微硬度数据的拟合效果,对数据进行分析处理,阐明偏高岭土对蒸养混凝土过渡区显微硬度的影响,同时结合热重分析,探究偏高岭土对混凝土界面区的作用机理。

2 原材料和试验方法

2.1 原材料和配合比

水泥:浙江海螺 42.5 级普通硅酸盐水泥(P. O 42.5);偏高岭土(MK):市售湖南超牌,表观密度 2.61 g/cm³,比表面积为 17 601 m²/kg;水泥和偏高岭土的化学组成见表 1。粗骨料:5~10 mm 石灰石碎石,表观密度 2.64 g/cm³,拌合水采用洁净自来水。为去除砂的影响,便于界面过渡区显微硬度测试,只采用粗骨料配制混凝土,试验配合比见表 2。

表 1 普通水泥及偏高岭土的化学组成

材料	质量百分含量/ %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量
普通水泥	24.5	4.5	3.5	55.2	4.0	2.0	2.2
偏高岭土	64.8	29.1	1.0	0.3	1.6	0.2	

表 2 试验混凝土配合比

编号	水泥/g	偏高岭土/g(占比/%)	水胶比	浆骨比
P ₀	450		0.25	
P ₅	405	22.5(5)	0.25	
P ₁₀	372.5	45.0(10)	0.25	6:4
P ₁₅	450	67.5(15)	0.25	
P ₂₀	405	90.0(20)	0.25	

2.2 试验方法

2.2.1 试件成型及养护 首先采用砂浆搅拌机按照表 2 配合比拌制浆料,再投入粗骨料与之充分拌合。由于过渡区尺寸属于 μm 级别,多骨料成型后试件的匀质性将大为降低,给不同配合比试件显微硬度值的对比带来较大影响,故采用单个骨料成型 20 mm×20 mm×20 mm 立方体试件,成型时将骨料尽量放置于试模中间,振捣密实后立即放入标准养护室内,并在表面覆盖塑料薄膜。表面覆膜养护至预养时间后,放入蒸养箱内开始蒸汽养护,蒸养制度如图 1 所示。除脱模龄期试件进行立即测试,其余试件继续放入标准养护室内,养护至测试龄期。

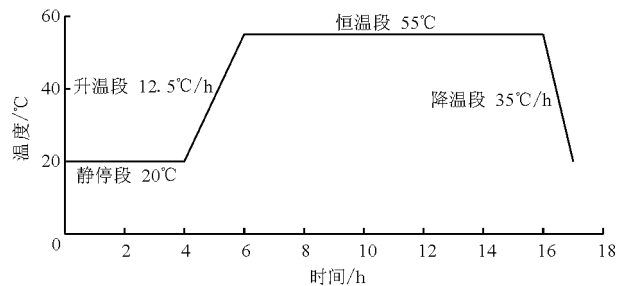


图 1 蒸养制度

2.2.2 显微硬度试验分析 待试件养护至测试龄期时取出,对中切割试件使骨料外露,使用冷镶嵌软模和环氧树脂固定试样,然后采用 PG-2A 型双盘台式金相抛光机抛光,待测面依次用 180[#]、400[#]、600[#]、1200[#]、2000[#]砂纸打磨,最后使用 1.5 W 金刚石喷雾抛光剂打磨。制作流程如图 2 所示。

采用上海研润科技公司生产的 HMAS-D1000 维氏显微硬度仪进行测试,在骨料和浆体之间的界

面处作彼此平行的五根法线,以法线与界面区交点为起始点,测点间取 $10\mu\text{m}$ 间隔,在每条法线两侧等距交错取 13 个点测试,测点分布如图 3 所示,各测点最终值均为五条法线上对应测点的测量数据取平均值^[13]。

2.2.3 热分析和电镜测试 把待测试件破碎,在内部骨料周围取样,并把待测样品在无水乙醇中浸泡。

热分析测试采用 STA449C 型热重分析仪,先把待测样品研磨成粉末,用 $80\mu\text{m}$ 方孔筛筛后测试,测定水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量,测试过程中用氮气作为保护气,测试温度范围为 $20\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将试件破碎后含粗骨料部分镀膜覆盖,然后采用 Quanta2000 型扫描电镜观察界面区的水化产物微观形貌^[14]。

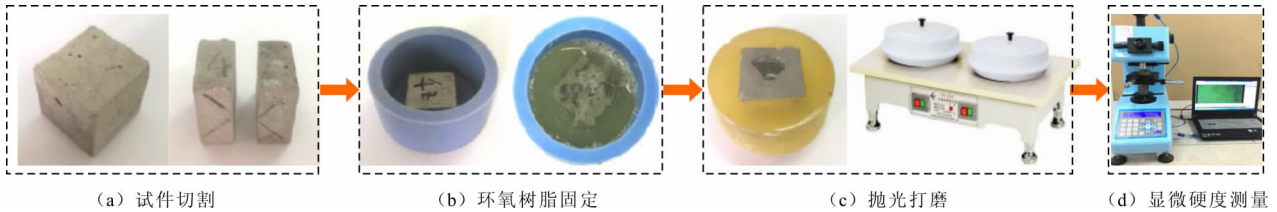


图2 显微硬度测试流程

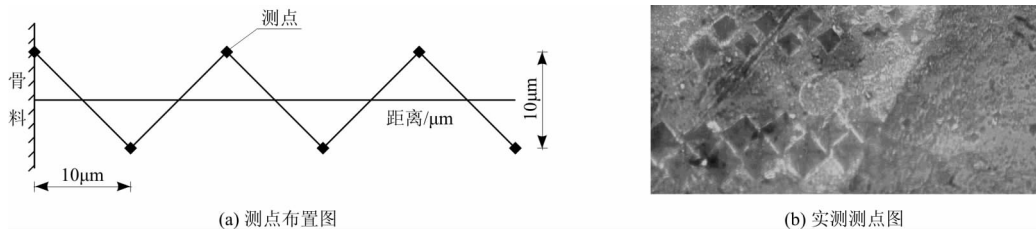


图3 测点分布图

3 结果与讨论

3.1 掺偏高岭土试件显微硬度数据的统计量表征

表 3 为掺偏高岭土 $0\% \sim 20\%$ 试件在蒸养脱模龄期界面过渡区显微硬度数据统计参数情况。由表 3 可以看出,测点数据有 100 个左右,具有较好的代表性,但界面区显微硬度数据范围分布在 $10.1 \sim 184\text{ MPa}$ 之间,离散性较大。根据正态分布统计基本知识,符合正态分布数据集的算术平均值、中位数、众数应相等或相近,偏度系数应等于 0,且峰度系数应等于 3,而表 3 中 $P_0 \sim P_{20}$ 各混凝土显微硬度数据的峰度和偏度系数均不满足,说明本试验中掺

偏高岭土混凝土界面区显微硬度数据均不符合正态分布。

图 4 为不同龄期蒸养混凝土显微硬度箱型统计图。结合表 3 和图 4 对掺 MK 混凝土界面区显微硬度数据进行统计分析,由统计学可知,各箱型图的宽度是一样的,高度越大则箱型图面积越大,表示数据越离散,但与数据集整体大小无关。箱型图位置越高,平均数,中位数逐渐提高,表明数据集整体越大,由此可见在脱模、28 d 和 90 d 龄期,界面区显微硬度值均呈现随偏高岭土掺量增加而逐渐提高的趋势,可定性认为掺偏高岭土 15% 和 20% 试件的显微硬度较高。

表 3 不同 MK 掺量脱模龄期界面区显微硬度统计参数

编号	总计数	均值	最小值	上四分位数	中位数	下四分位数	最大值	四分位间距	偏度	峰度
P_0	98	43.83	10.1	29.90	42.90	55.60	124	25.70	1.12	3.03
P_5	92	44.64	13.3	35.63	43.45	55.30	97.8	19.67	0.40	0.85
P_{10}	90	44.51	18.0	33.83	41.90	57.13	84	23.30	0.47	-0.42
P_{15}	108	49.47	17.6	37.30	45.60	58.33	184	21.03	3.09	18.74
P_{20}	91	48.68	16.6	38.58	47.70	57.10	95	18.52	0.57	0.67

3.2 掺偏高岭土试件界面区显微硬度统计分布检验

为更精确的分析显微硬度数据集,还需进行数据分布检验。目前,检验数据分布特征的方法有

很多,如最大似然估计法、T 分布检验、Z 分布检验、卡方检验,但是对水泥基材料显微硬度数据分布检验研究较少,借鉴党玉栋等^[12]对硬化水泥浆体显微

硬度进行 4 种分布函数拟合检验的分析方法,在此基础上运用 Minitab17 软件对试验测得的显微硬度数据检验了正态分布(Normal)、罗杰斯特分布(Logistic)、伽马分布(Gamma)、韦伯分布(Weibull)、3 因数对数正态分布(3 - Parameter Lognormal Normal)、3 因数韦伯分布(3 - Parameter Weibull)以及 3 因数伽马分布(3 - Parameter Gamma)、3 因数对数罗杰斯特分布(3 - Parameter Lognormal Logistic)。试件 P15 显微硬度数据的拟合效果如图 5 所示。

图 5 中的 3 条线代表数据服从某种分布的参考线,从上至下分别代表 95% 置信区间、100% 置信区间以及 -95% 置信区间,数据点在某种分布模型 $\pm 95%$ 置信区间内分布的越多,表示该数据集越符合这种分布。先通过观察图 5 的各个分图拟合效果,可见数据集符合 3 - Parameter Lognormal Normal 分布和 3 - Parameter Lognormal Logistic 分布的程度较高。再根据 Minitab 软件输出的另外两个统计值 AD 值(Anderson - Darling statistic)和 P 值比较如图

5 所示,AD 值越小,P 值越大表示数据越服从某种分布^[15]。对比 AD 值大小,可判断试件的界面区显微硬度数据更符合 3 - Parameter Lognormal Logistic 分布。表 4 给出了各配合比试件显微硬度数据的拟合检验参数 AD 值和 P 值,根据表 4 可知,与 P₁₅ 同理,其他配合比试件的显微硬度数据均满足 3 - Parameter Lognormal Logistic 分布。

选取各试件脱模龄期界面区显微硬度数据,运用 Minitab 软件可以得到掺 MK 混凝土在 3 - Parameter Lognormal Logistic 分布模型下显微硬度的概率密度和累计概率分布曲线,如图 6 所示。由图 6 可见,数据集与该分布模型拟合度较高,说明分布模型选取正确。

对比图 6(a)中各曲线,P₀ 拟合曲线峰值和大部分曲线面积相对其他掺 MK 组靠左侧,硬度值主要分布在 25 ~ 50 MPa,而 P₁₅、P₂₀ 组整体硬度值主要分布在 35 ~ 55 MPa,这表明 MK 掺量 15%、20% 界面过渡区整体强度明显高于未掺 MK 组。

表 4 显微硬度不同分布的拟合优度分析

分布类型	AD 值					P 值				
	P ₀	P ₅	P ₁₀	P ₁₅	P ₂₀	P ₀	P ₅	P ₁₀	P ₁₅	P ₂₀
正态分布	24.523	12.293	20.546	34.765	21.835	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
罗杰斯特分布	3.550	3.272	2.663	4.892	2.658	<0.005	>0.250	<0.005	<0.005	<0.005
伽玛分布	5.687	4.599	3.375	7.960	4.278	<0.005	<0.005	>0.250	<0.005	>0.250
韦伯分布	16.509	11.367	10.555	30.296	21.149	<0.010	>0.250	<0.010	<0.010	<0.010
3 因数对数正态分布	3.662	2.300	3.398	2.600	2.165	*	*	*	*	*
3 因数对数罗杰斯特分布	1.713	0.292	0.519	0.900	0.246	*	*	*	*	*
3 因数伽玛分布	5.486	4.305	4.384	5.617	3.207	*	*	*	*	*
3 因数韦伯分布	11.817	10.424	8.290	17.266	7.208	<0.005	*	*	<0.005	*

注: * 表示对于一些 3 因数分布无法计算 P 值,在 Minitab 中会以 * 表示。

图 6(b)为在该分布下界面区显微硬度累计概率分布曲线图。由图 6(b)可见,P₁₅、P₂₀ 曲线始终在 P₀ 右侧,因此可明确掺入一定量 MK 提高了界面区显微硬度。在图 6(b)中,P₁₅ 和 P₂₀ 的显微硬度曲线在 55 MPa 左右有个交点,说明 P₁₅ 试件的 55 MPa 以上显微硬度值数据要多于 P₂₀ 的,这应该是 P₁₅ 过渡区显微硬度平均值和下四分位数高于 P₂₀ 的原因,这与表 3 中的统计参数可相互印证。

3.3 掺偏高岭土试件显微硬度曲线

基于图 4 箱型图的统计数据,为去除异常数据,取置信区间在 5% ~ 95% 之间的数据集^[12],绘制不同 MK 掺量混凝土试件在各龄期下界面区显微硬度曲线图,如图 7 所示。由图 7 可知,未掺 MK 试件 P₀

的界面过渡区最为明显,呈现很深的凹坑,界面区显微硬度值整体偏低,且离散性较大;随 MK 掺量增加,界面区显微硬度值提高;对比 P₀ 试件,P₁₅ 试件在距骨料 20、30 和 40 μm 的显微硬度值增大了 34.9%、57.2% 和 39.4%,P₂₀ 相应位置处的显微硬度值增大了 38.2%、48.7% 和 34.7%,表明掺 15%、20% MK 取代水泥对于界面过渡区强度的改善效果均较显著。

由图 7 还可知,空白组 P₀ 在距骨料 30 μm 处,显微硬度值从脱模龄期的 26.2 MPa 增长到 90 d 龄期的 33.8 MPa,P₁₅ 试件的从约 40 MPa 提高到约 50 MPa;还可观察到 P₀ 试件的过渡区宽度从脱模龄期的 80 μm 减小到 90 d 时的 70 μm ,其他试件的过渡区

宽度也均有不同程度的减小。说明随龄期增长,显微 硬度值进一步增大,界面区宽度进一步减小。

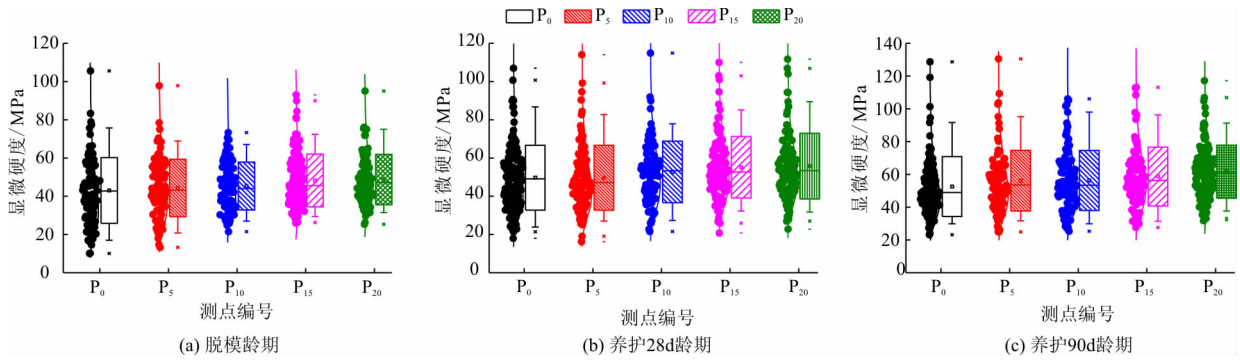


图4 不同MK掺量试件界面区显微硬度箱型统计图

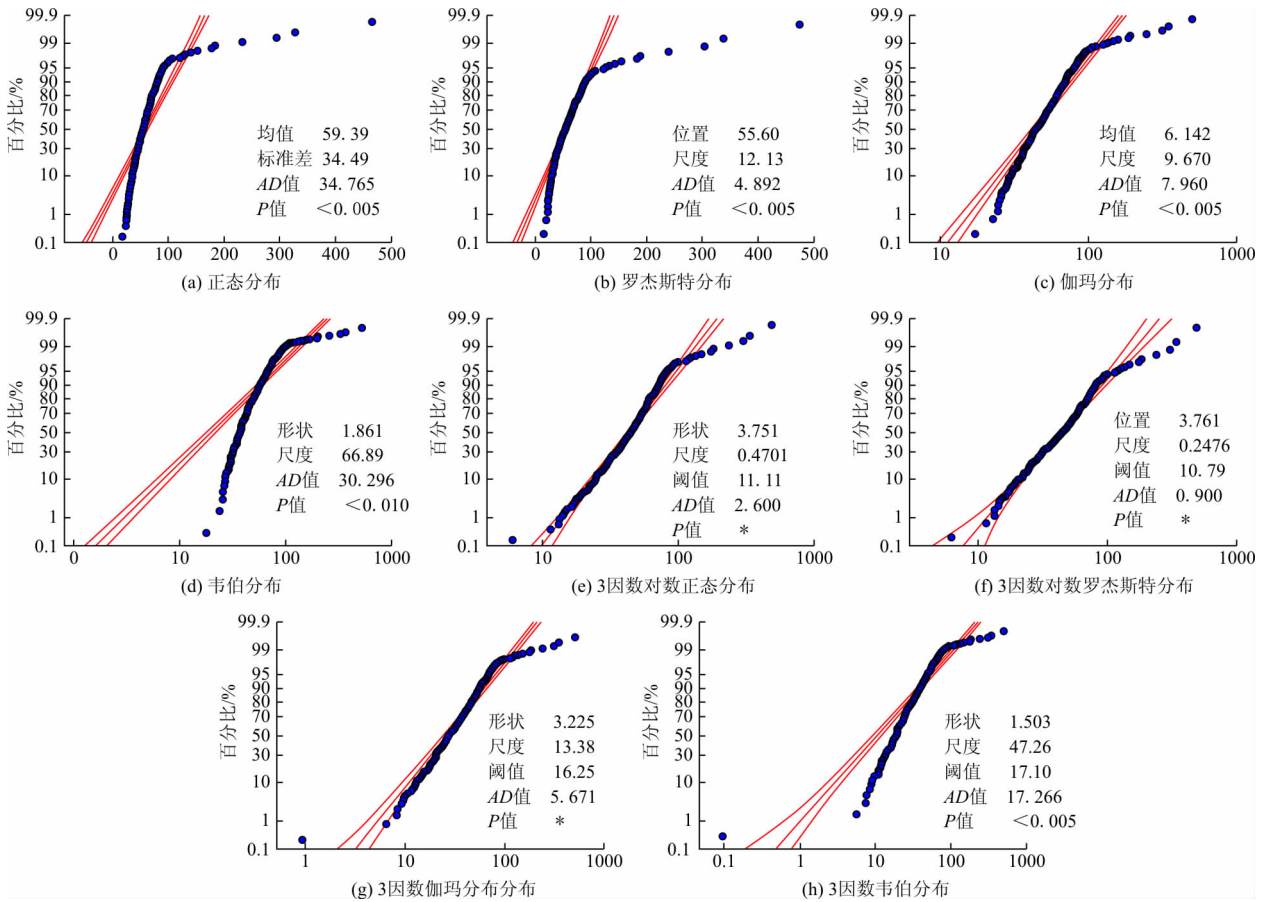


图5 采用不同分布模型检验的显微硬度分布结果

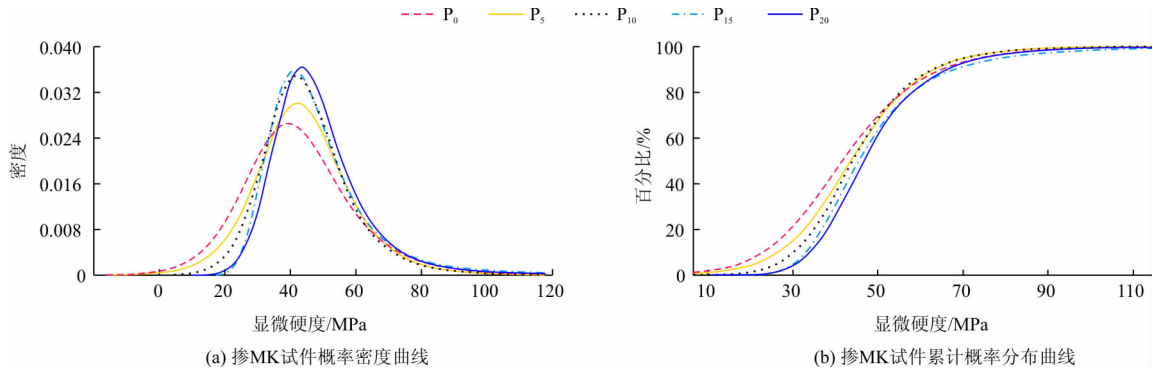


图6 不同MK掺量试件的概率曲线

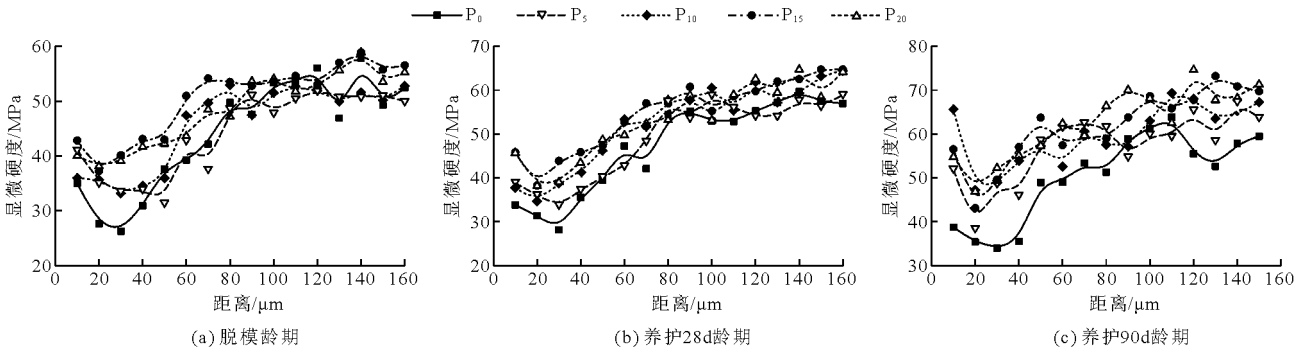


图 7 不同 MK 掺量试件的界面区显微硬度曲线

3.4 机理分析

热重分析能快速准确地测定物质的吸附、脱水和分解等变化,对于水泥基混凝土,差热分析曲线通常会 出现 3 个吸热峰,开始 28 ~ 200℃ 的吸热峰产生是由于 C-S-H 凝胶、AFt(钙矾石)及水泥水化产物层间水脱水形成;随着温度升高 400 ~ 450℃ 的吸热峰是 Ca(OH)₂分解造成;最后 650 ~ 720℃ 的吸热峰是由于 CaCO₃的分解及 C-S-H 凝胶的脱水引起^[9]。

为使热分析测试具有明显区分度,选取 P₀ 和 P₁₅ 两组试件测试。图 8 为 P₀ 和 P₁₅ 蒸养混凝土热分析结果。由图 8 可见,其中 P₀ 测试曲线中 Ca(OH)₂ 分解引起的吸热峰明显,说明 P₀ 水化产物中的 Ca(OH)₂ 含量高。P₀ 试样 28、90 d 时 Ca(OH)₂ 含量分别为 8.40%、8.20%。由图 8(b) 数据分析可

知,P₁₅ 试样 28、90 d 时 Ca(OH)₂ 含量分别为 4.52%、4.13%。这表明,掺入 15% 偏高岭土后,各龄期产生的 Ca(OH)₂ 都下降了约一半。主要是因为偏高岭土中的无水硅酸铝很快和 Ca(OH)₂ 发生二次水化反应,使大量 Ca(OH)₂ 被反应,生成了 C-S-H 凝胶等产物。二次水化产物 C-S-H 凝胶密实了粗孔,使界面区孔结构致密。

混凝土中骨料与浆体间的界面区由于富集取向生长的 Ca(OH)₂ 晶体而成为薄弱环节。偏高岭土有大量断裂的化学键,表面能很大,使得其水化反应活性较高,易发生二次水化,消耗了 Ca(OH)₂,促进了 C-S-H 凝胶和钙矾石等产物生成,增强了界面区,这从微观上解释了掺偏高岭土使界面区显微硬度提高的原因^[16]。

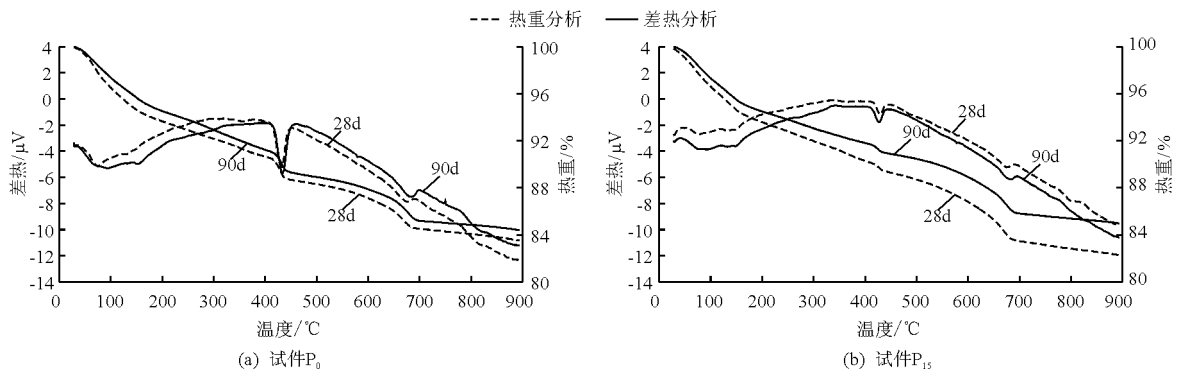


图 8 不同 MK 掺量试件热分析曲线

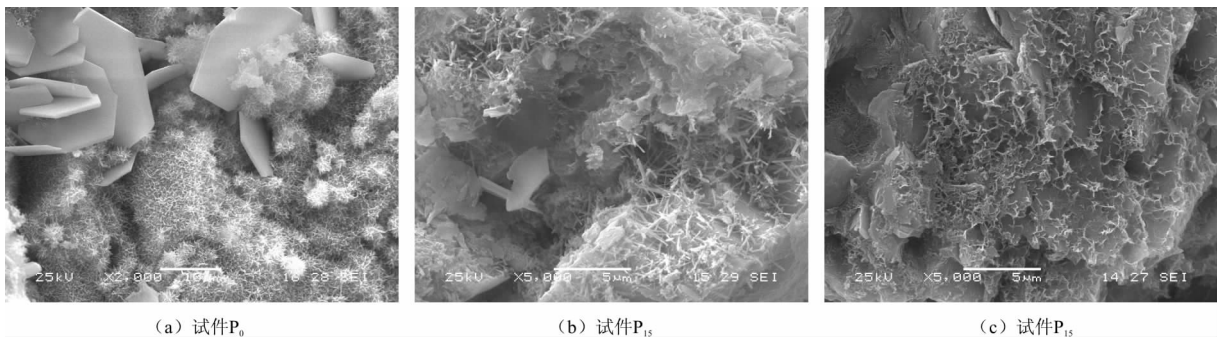


图 9 蒸养 28 d 时不同 MK 掺量试件电镜分析

由图9(a)中电镜照片发现, 蒸养 P_0 试样 28 d 时, 存在有部分六方板状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体; 而对于蒸养 P_{15} 试样 28 d 时, 视场内已经很难观察到氢氧化钙晶体, 在图9(b)中可见较多的纤维状 I 型 C-S-H 凝胶, 在图9(c)可见较多的网络状 II 型 C-S-H 凝胶, 凝胶结构整体上更为致密, 说明偏高岭土的掺入加速了火山灰反应, 消耗了大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 和热分析结果一致。

4 结 论

(1) 运用 Minitab 检验 8 种分布的拟合情况, 发现掺偏高岭土试件界面区显微硬度数据并不符合正态分布, 拟合效果最好的是 3-Parameter Lognormal Logistic 分布。

(2) 运用统计学中箱型统计图、概率密度曲线图、累计概率分布图等统计方法对掺加偏高岭土的试件界面区显微硬度数据进行筛选与分析, 得出离散性较低的界面区显微硬度曲线, 使得界面区强度表征更加准确。

(3) 蒸养条件下, MK 掺量在 0~15% 时, 随掺量增加试件界面区显微硬度逐渐提高; MK 掺量 20% 时, 界面区显微硬度略低于掺 15% MK 试件; 随养护龄期延长, 试件的界面区显微硬度逐渐增大, 界面区宽度减小。

(4) 热分析表明, 偏高岭土和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应, 消耗大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 生成更多的 C-S-H 凝胶, 强化了界面区。电镜分析与热分析的结果一致。

参考文献:

- [1] 熊蓉蓉, 龙广成, 谢友均, 等. 矿物掺合料对蒸养高强浆体抗压强度及孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 175-181.
- [2] 李晓, 梁磊, 刘振东, 等. 蒸养后补充养护方式对混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(2): 555-558.
- [3] 马昆林, 贺炯煌, 龙广成, 等. 蒸养温度效应及其对水泥基材料热损伤的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(12): 171-176.
- [4] 钱晓倩, 詹树林, 李宗津. 掺偏高岭土的高性能混凝土物理力学性能研究[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(1): 75-78.
- [5] 卢都友, 张少华, 徐江涛. 石灰石微粉与偏高岭土复合对水泥强度和水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 663-667.
- [6] 乔春雨, 倪文, 王长龙. 较大偏高岭土掺量下偏高岭土-水泥硬化浆体性能与微观结构[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(3): 393-399.
- [7] 徐雯雯, 贺智敏, 柳俊哲, 等. 偏高岭土对蒸养混凝土强度和毛细吸水性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 20-26.
- [8] 曾俊杰, 水中和, 王胜年. 掺偏高岭土和矿粉蒸养高强砂浆早期水化特征和孔结构研究[J]. 中南大学学报, 2014, 45(8): 2857-2863.
- [9] CASSAGNABERE F, ESCADEILLAS G, MOURET M. Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2): 775-784.
- [10] FACTOR M, ROMAN I. Vickers microindentation of WC-12% Co thermal spray coating; Part 1: statistical analysis of micro-hardness data[J]. Surf Coat Technol, 2000, 132(2): 181-193.
- [11] 董淑慧, 张宝生, 葛勇, 等. 轻骨料-水泥石界面区微观结构特征[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(6): 737-741.
- [12] 党玉栋, 钱觉时, 郭清春, 等. 内养护对硬化水泥浆体显微硬度影响的统计分析[J]. 电子显微学报, 2016, 35(3): 246-252.
- [13] 王振军, 沙爱民, 杜少文. 半刚性面层复合材料浆体-集料界面显微硬度研究[J]. 材料科学与工程学报, 2007(4): 524-528.
- [14] 徐雯雯. 掺偏高岭土蒸养混凝土的微观结构与性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2017.
- [15] CROARKIN C, TOBIAS P. NIST/SEMATECH e-handbook of statistical methods[EB/OL]. National Institute of Standards and Technology, 2012. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>.
- [16] 莫宗云, 高小建. 偏高岭土改性混凝土的耐久性研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(8): 115-119+125.