

文章编号:1007-9629(2023)08-0879-07

质子低场核磁共振技术表征建筑石膏水化进程

王德强^{1,2}, 孙振平^{1,2,3,*}, 杨海静^{1,2,3}, 冀言亮^{1,2}, SETZER M J⁴

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 3. 上海市水务局城市管网智能评估与修复工程技术研究中心, 上海 201900; 4. 杜伊斯堡-埃森大学 建筑物理与材料科学研究所, 北莱茵威斯特法伦 埃森 45121)

摘要:基于溶解-析晶理论,根据 X 射线衍射和热重分析结果,将建筑石膏的水化进程划为 4 个水化阶段,并利用质子低场核磁共振技术研究了不同水膏比 m_w/m_G 和聚羧酸系减水剂(PCE)掺量下,新拌浆体横向弛豫时间 T_2 分布、 T_2 加权平均值 $\overline{T_2}$ 与主峰峰面积 S_{main} 随水化时间的变化规律.结果表明: $\overline{T_2}$ 和 S_{main} 的变化趋势与水化阶段均具有良好的相关性;增大 m_w/m_G 可以使建筑石膏水化阶段出现的时间提前,而掺加 PCE 则对建筑石膏有明显的缓凝作用.

关键词:质子低场核磁共振技术;横向弛豫时间;建筑石膏;水化进程;聚羧酸系减水剂

中图分类号:TQ177.377;O657.2 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.008

Characterization of Building Gypsum Hydration Process by ¹H Low-Field NMR

WANG Deqiang^{1,2}, SUN Zhenping^{1,2,3,*}, YANG Haijing^{1,2,3}, JI Yanliang^{1,2}, SETZER M J⁴

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. Research Center of Intelligent Evaluation and Restoration Engineering Technology of Urban Pipe Network of Shanghai Water Bureau, Shanghai 201900, China; 4. Institute of Building Physics and Materials Science, University of Duisburg-Essen, Essen 45121, Germany)

Abstract: Based on the dissolution-nucleation-growth mechanism, according to the results of X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, the full hydration process of building gypsum can be divided into four hydration stages. The distribution of transverse relaxation time (T_2), values of intensity-weighted T_2 ($\overline{T_2}$) and the main peak area (S_{main}) of plaster with different water-to-gypsum ratios (m_w/m_G) and different dosages of polycarboxylate superplasticizer (PCE) were studied by ¹H low-field NMR. The results show that the changing trend of $\overline{T_2}$ and S_{main} have a significant correlation with four hydration stages. Increasing m_w/m_G can accelerate the hydration process. PCE has obvious retardation effect on building gypsum.

Key words: ¹H low-field NMR; transverse relaxation time; building gypsum; hydration process; polycarboxylate superplasticizer

石膏基建筑材料具有水膏比 m_w/m_G 大、硬化后强度低及耐水性较差等特征,这些特征限制了其广泛应用^[1-2].多年来,人们对建筑石膏的水化进程进行了深入研究,调控石膏基建筑材料的硬化速率以拓

收稿日期:2022-10-24; 修订日期:2022-12-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52278272, 52108240);上海市科委资助项目(19DZ1202702, 19DZ1201404);上海市建委专项课题(住建管 2021-001-002);重庆市科技局专项项目(cstc2020kqjsex-phxm1594);内蒙古自治区科技计划项目(2022YFDZ0063);上海市科委外国专家项目(22WZ2502400);云南省科技厅专家工作站项目(202105AF150243)

第一作者:王德强(1998—),男,山东日照人,同济大学硕士生. E-mail:2030636@tongji.edu.cn

通讯作者:孙振平(1969—),男,新疆奇台人,同济大学教授,博士生导师,博士. E-mail:grtszhp@163.com

展其应用范围^[3-6]。

表征建筑石膏水化进程的方法有超声波法^[4]、电导率法^[5]及量热法^[6]等,这些方法通过测试浆体的密实度、离子浓度及热量等物理化学参数的演变,帮助描述其水化进程。建筑石膏的水化进程涉及自由水向化学结合水的转变以及孔隙结构演变等过程,这些过程都与浆体中自由水的含量及存在状态的变化有关。近年来,质子低场核磁共振技术被用来测试水泥浆体,帮助描绘其水化进程^[7],揭示其水化动力学^[8-9]及表征孔隙结构^[10-11]等。此技术可以结合化学反应、晶体成核及生长等方面的知识,追踪自由水的变化情况,为表征建筑石膏水化进程提供新的研究思路。

本文利用质子低场核磁共振对建筑石膏水化进程中自由水氢质子横向弛豫时间 T_2 的信号强度变化情况实时监测;借助所测得的 T_2 信号分布与信号强度的变化,判断浆体内自由水的存在状态和含量的变化;结合 X 射线衍射 (XRD) 和热重分析 (TG),描述建筑石膏的早期水化进程,探讨了水膏比 m_w/m_G 及聚羧酸系减水剂 (PCE) 掺量 w_{PCE} (质量分数,文中涉及的掺量、水膏比等均为质量分数或质量比) 对其水化进程的影响。

1 试验

1.1 原材料

建筑石膏为湖北应城金龙膏业有限公司生产,其化学组成见表 1,粒径分布见图 1。减水剂为上海英衫新材料有限公司生产的 PC-200 型 PCE。

表 1 建筑石膏的化学组成
Table 1 Chemical composition of building gypsum

w/%			
CaO	SO ₃	H ₂ O	SrO
50.51	41.34	8.12	0.03

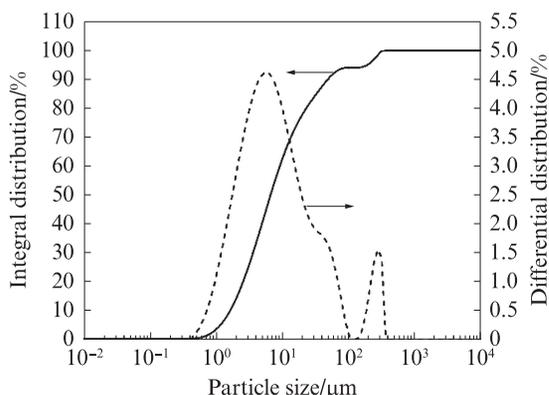


图 1 建筑石膏的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of building gypsum

1.2 样品制备

按照 GB/T 17669.4—1999《建筑石膏净浆物理性能》制备建筑石膏浆体(后文简称浆体),其原材料组成见表 2。浆体制备后,取 10 g 注入玻璃样品瓶中,并迅速密封。对浆体进行质子低场核磁共振测试:第 1 次测试为石膏接触水 1 min(即水化时间 $t=1$ min)时,此后每隔 1 min 测试 1 次,至 $t=120$ min 时暂停测试;当 $t=24$ h 时,再进行测试。

表 2 浆体的原材料组成
Table 2 Compositions of pastes

Paste	m_w/m_G	$w_{PCE}/\%$
BGP-0.5-PCE0	0.5	0
BGP-0.7-PCE0	0.7	0
BGP-0.5-PCE0.3	0.5	0.3
BGP-0.5-PCE0.7	0.5	0.7

1.3 测试方法

1.3.1 质子低场核磁共振测试

采用苏州纽迈电子科技有限公司 PQ-001 低场核磁共振仪及 CPMG 脉冲序列测试。 T_2 测试范围为 0.01~1 000.00 ms (T_2 低于 0.01 ms 的部分为化学结合水^[12])。在 T_2 主峰范围内 (40.00~300.00 ms), 用 T_2 相对强度加权的平均值 \bar{T}_2 来表示整体 T_2 分布的平均水平。 \bar{T}_2 的计算式为:

$$\bar{T}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n T_i \times I_i}{\sum_{i=1}^n I_i} \quad (1)$$

式中: T_i 为第 i 个采集点对应的 T_2 值; I_i 为第 i 个采集点对应的 T_2 信号相对强度。

\bar{T}_2 的大小与浆体中自由水所处的孔隙结构有关。 \bar{T}_2 降低,表示浆体中的孔隙被填充细化,或大孔中的自由水向小孔中迁移^[13]。此外,依据快速交换理论,浆体的比表面积增大时, \bar{T}_2 降低^[14]。

1.3.2 XRD 测试

XRD 扫描角度范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。用 HighScore Plus 进行定量分析,并以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的含量 α 来评价浆体的水化程度。试样制备:取 5~10 g 浆体,加入 500 mL 异丙醇,终止水化反应;接着将其在真空下过滤,过滤后的固体用 25 mL 异丙醇清洗 2 次,置于室温下干燥 1 h 后,再置于 60°C 的干燥箱中干燥 12 h。

1.3.3 TG 测试

TG 测试温度范围为 $30 \sim 400^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品的制备方法与 XRD 测试相同。浆体的水化程度 DoH ^[15] 为:

$$\text{DoH} = \frac{\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CaSO}_4)} - 0.5}{1.5} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $n(\text{H}_2\text{O})$ 为30~500 °C范围内样品质量损失折算为 H_2O 物质的量; $n(\text{CaSO}_4)$ 为TG测试后残余固体物质的质量折算成 CaSO_4 物质的量.

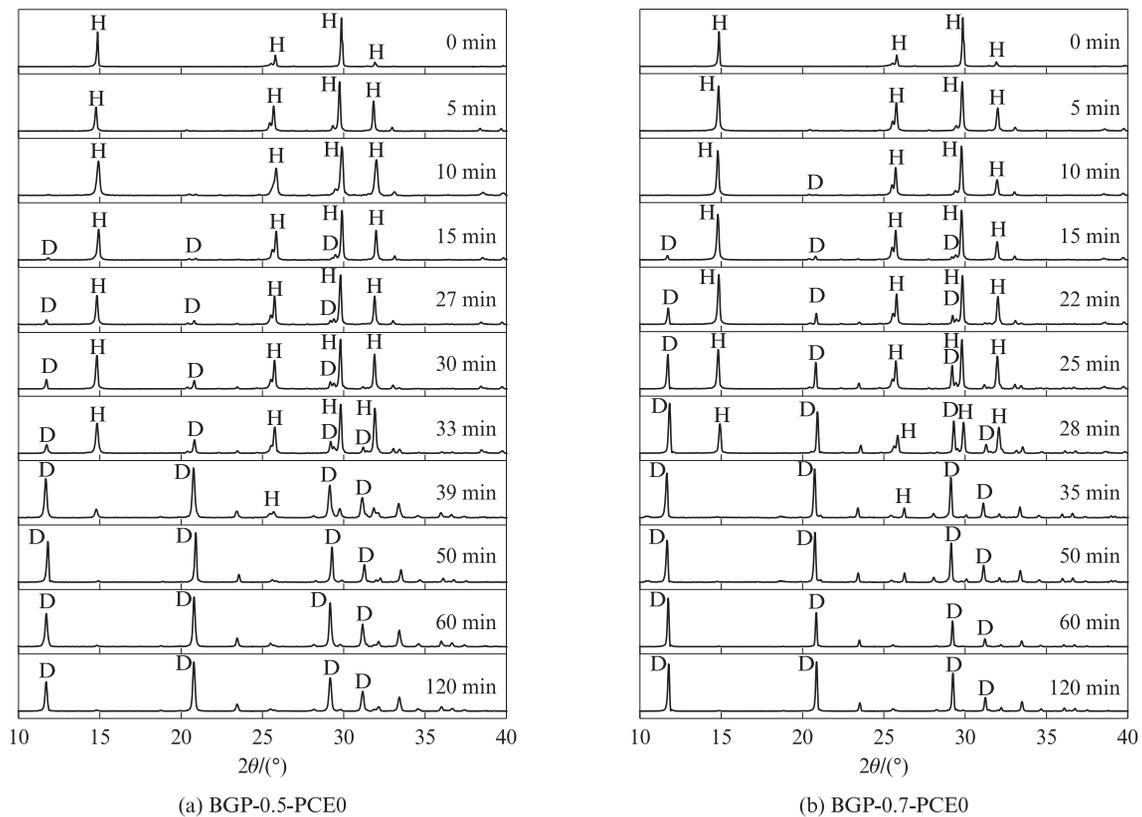
2 结果与讨论

2.1 晶相组成及水化程度

不同水化时间下浆体的XRD图谱见图2.由图2可见:建筑石膏水化进程中主要存在的晶相包括未水化的 $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 以及水化产物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

随着水化进程的发展, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰强度增大,而 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰强度减小.

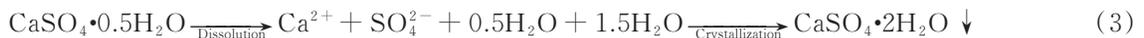
对浆体进行TG分析,其质量损失主要来源于 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体加热分解过程中化学结合水的蒸发.随着水化时间的延长, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体含量增加, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体含量减少,化学结合水含量增加,浆体质量损失增大.建筑石膏与水接触后,解离出的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 分散在水溶液中(诱导阶段).当2种离子的浓度超过 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度时,溶液为过饱和状态,开始析出 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,晶体快速生长形成网络结构(快速成核析晶阶段).浆体的水化反应式为:



D— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; H— $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

图2 不同水化时间下浆体的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of pastes at different hydration time



不同水化时间下浆体的水化程度及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的含量 α 见图3.由图3可见: α 与DoH的变化具有一致性;基于溶解-析晶理论,将浆体的水化进程分为4个阶段——诱导阶段(I)、加速阶段(II)、快速成核析晶阶段(III)以及稳定阶段(IV).

2.2 水化进程中 T_2 分布变化

浆体的 T_2 分布代表浆体中自由水的存在状态^[16]: T_2 分布在0.01~1.00、1.00~6.00 ms之间分别

为浆体中层间水、毛细孔水的弛豫信号;主峰横向弛豫时间 $T_{2,\text{major}}$ 分布在40.00~300.00 ms之间为部分毛细孔水、中孔隙水及宏观孔隙水的弛豫信号.随着水化进程的发展,水化产物不断填充孔隙,使得毛细孔数量降低,层间孔数量增加,故毛细孔水的 T_2 信号强度不断减小,层间水的 T_2 信号强度不断增大.由于浆体内自由水含量的减少,主峰面积减小.不同水化时间下浆体的 T_2 分布见图4.由图4可见:浆体的 T_2 分

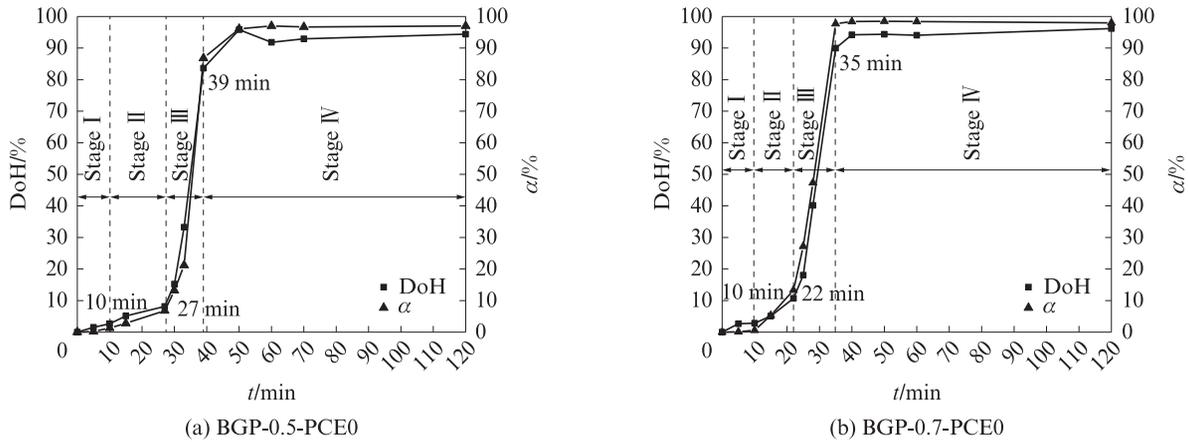


图3 不同水化时间下浆体的水化程度及CaSO₄·2H₂O晶体的含量
Fig. 3 DoH and α of pastes at different hydration time

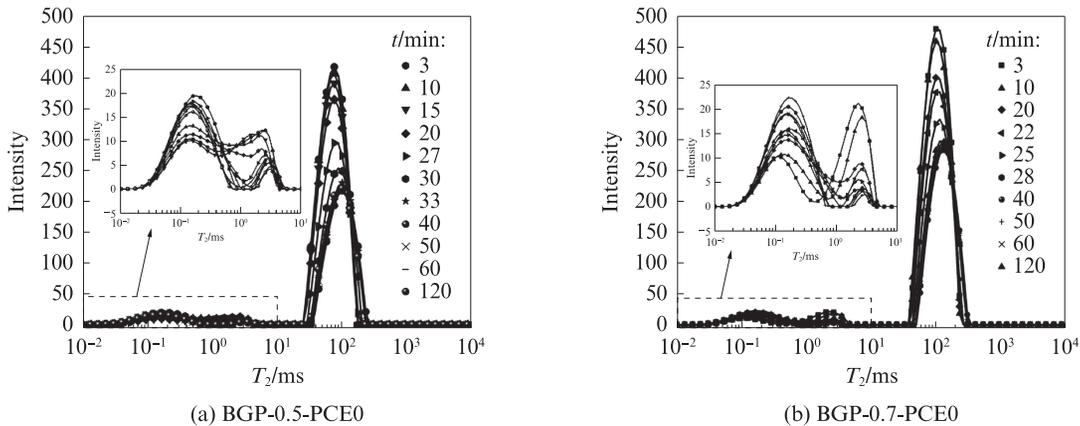


图4 不同水化时间下浆体的T₂分布
Fig. 4 T₂ distributions of pastes at different hydration time

布图中存在3个信号峰；对浆体BGP-0.7-PCE0，水化时间为22 min时，其 $T_{2, major}$ 增大，主峰稍向右偏移，但水化时间超过28 min后，其主峰位置不再变化；不同水膏比浆体信号峰的变化趋势相同，但浆体BGP-0.5-PCE0在水化时间为27 min时，主峰稍向右偏移，水化时间超过33 min后，主峰位置不再变化。综上，增加用水量可以加快建筑石膏的水化进程。

2.3 水化进程中 \bar{T}_2 的变化

不同水化时间下浆体的 \bar{T}_2 见图5。由图5可见：
(1)诱导阶段 此阶段浆体的 \bar{T}_2 逐渐减小，建筑石膏在水溶液中溶解，溶液尚未达到析晶的饱和浓度，未有水化产物产生，孔隙结构未被改变， \bar{T}_2 的下降与自由水的迁移相关；自建筑石膏与水接触开始，自由水便会渗透进入建筑石膏颗粒内部；自由水由中孔隙及宏观孔隙迁移至颗粒内的微孔时，浆体的 \bar{T}_2 降低。
(2)加速阶段 此阶段浆体的 \bar{T}_2 开始增大，且曲线斜率逐渐增大；CaSO₄·2H₂O晶体开始析出，改变了浆体的孔隙结构，自由水的存在状态也被改变；曲线斜率不断增大，表明孔隙结构变化的速率不断加快，水

化进程处于加速阶段。(3)快速成核析晶阶段 此阶段 \bar{T}_2 以稳定的速率快速增大，一段时间后达到最大值；水化程度在该阶段快速增大，浆体中产生大量CaSO₄·2H₂O晶体；晶体快速生长并搭接形成晶体网络结构，改变了浆体的孔隙结构及自由水的存在状态。(4)稳定阶段 此阶段 \bar{T}_2 缓慢降低，一定时间后趋于稳定；大部分建筑石膏已经完全水化，未水化的建筑石膏继续水化产生少量的CaSO₄·2H₂O晶体，继续填充在浆体孔隙之中，细化浆体内的孔隙结构，但 \bar{T}_2 的变化亦可忽略。

由图5还可见，增大 m_w/m_c 会缩短加速阶段的持续时间，使快速成核析晶阶段出现的时间提前。这一点与图3中DoH的变化情况是一致的，表明增大 m_w/m_c 会加快浆体的水化进程。其原因在于浆体的内部自由水含量较高，为建筑石膏溶解提供了更多的自由水，促进其水化反应向右进行，加快了水化进程。

在以往的研究结果^[13]中，水泥浆体的水化进程中 \bar{T}_2 不断减小。这与本文中建筑石膏浆体 \bar{T}_2 的变化规律相反。对于这一点，作者认为其原因在于水泥与

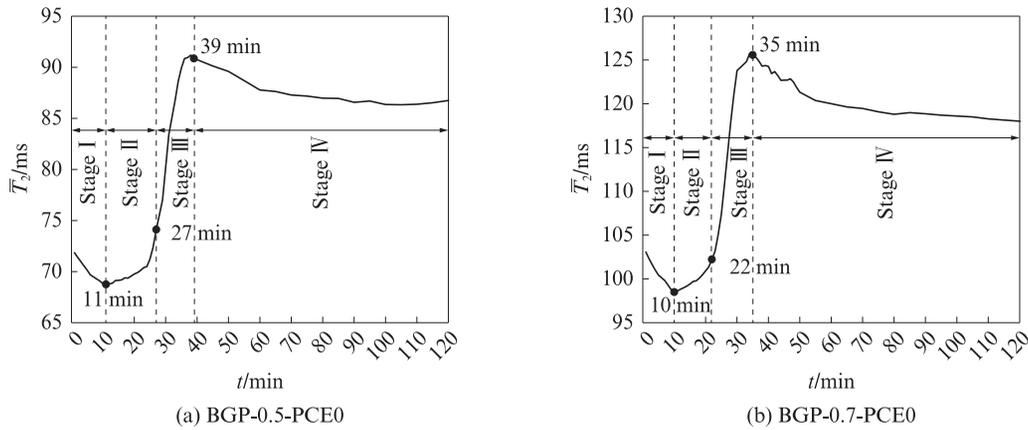


图5 不同水化时间下浆体的 $\overline{T_2}$
Fig. 5 $\overline{T_2}$ of pastes at different hydration time

建筑石膏的水化产物形态有很大区别:水泥水化产物主要以网状水化硅酸钙(C-S-H)凝胶为主,其比表面积可达每千克数百万平方米,相比于未水化的水泥矿物,水化后浆体的比表面积增大明显;而建筑石膏的水化产物为针棒状的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,水化后晶体体积增大,所形成的孔隙比表面积降低。

2.4 主峰峰面积 S_{main} 的变化

由于浆体水化进程中 T_2 分布峰主峰的 T_2 信号强度占总信号强度的95%以上,涵盖大部分自由水的弛豫信号,因此 S_{main} 的变化可表征自由水含量的变化.不同水化时间下浆体的 S_{main} 见图6(图中横虚线对应的 S_{main} 为 $t=24\text{h}$ 时浆体的主峰峰面积).由图6可见,随着水化进程的发展,自由水转变成化学结合水, S_{main} 先降低后缓慢增大.(1)在诱导阶段, S_{main} 变化较小,浆体中自由水渗透进入石膏颗粒内部的微孔(孔径低于50nm,弛豫信号不在 T_2 主峰范围内)中,因而 S_{main} 降低.(2)进入加速阶段后, S_{main} 变化量逐渐增大,此时除水化反应导致 S_{main} 下降外,

还存在自由水渗透进入大的建筑石膏颗粒内部,这使得加速阶段 S_{main} 变化很大,但浆体水化程度并没有明显增长.(3)在快速成核析晶阶段中, S_{main} 以稳定的变化率降低;一段时间后,降至最低,此时2种浆体中建筑石膏的水化程度均达80%以上,建筑石膏已完成大部分水化.(4)进入稳定阶段后, S_{main} 缓慢增大,原因在于浆体处于潮湿环境时,易产生强度倒缩,其内部存在大量自由水,使部分水化产物溶解,增加部分自由水含量,弱化了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体间的搭接结构;且自由水的迁移会增加硬化浆体内中孔隙、宏观孔隙的数量,使这些孔隙中自由水的 T_2 信号强度增加.此外增大用水量会加速建筑石膏的水化进程,且可以采用 S_{main} 的变化量来定性比较建筑石膏的水化程度.当 $t=120\text{min}$ 时,浆体BGP-0.5-PCE0、BGP-0.7-PCE0的 S_{main} 变化量分别为1664.43、1509.93,变化量基本一致.可见增大 m_w/m_c 对 $t=120\text{min}$ 时浆体内自由水的转化量影响不大.

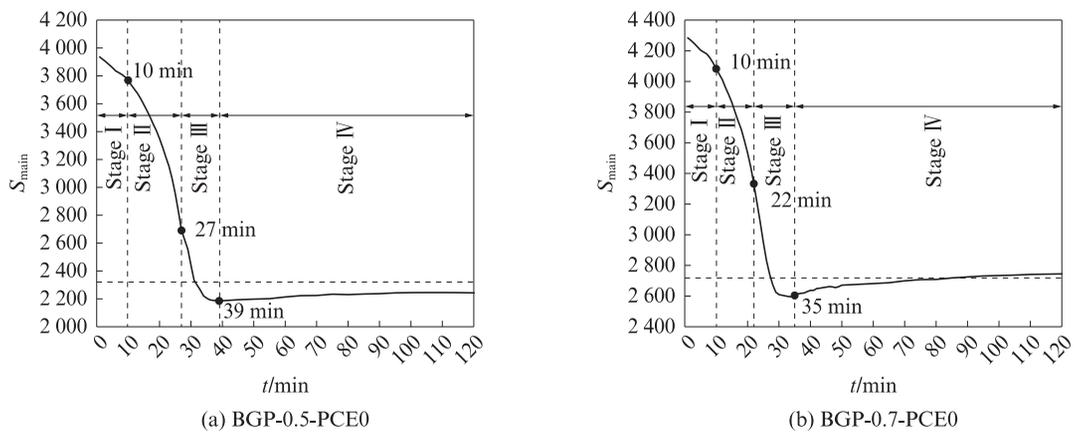


图6 不同水化时间下浆体的 S_{main}
Fig. 6 S_{main} of pastes at different hydration time

2.5 不同PCE掺量对水化进程的影响

如上文所述,建筑石膏水化进程中,浆体的 $\overline{T_2}$

及 S_{main} 的变化与浆体DoH的变化趋势具有良好的对应关系.不同PCE掺量浆体的 $\overline{T_2}$ 及 S_{main} 见图7.

由图7可见:浆体BGP-0.5-PCE0.7的诱导期内不存在 \bar{T}_2 明显下降的过程,表明大掺量的PCE分子会抑制浆体中的自由水向建筑石膏颗粒内部的渗透,这一点与骨胶蛋白类缓凝剂作用的机理是一致的,大分子的聚合物会在石膏颗粒表面包裹阻碍自由水的迁移从而延缓水化^[17]; \bar{T}_2 的变化与浆体的孔隙结构有关,孔径越大, \bar{T}_2 越大,相同 m_w/m_G 下,增加PCE的掺量,会使浆体的平均孔径增

大;较低掺量的PCE对水化进程中各阶段出现的时间影响不大,增大PCE的掺量,会使建筑石膏水化进程中诱导阶段与加速阶段持续时间延长,使快速成核析晶阶段出现的时间延后,且持续时间延长,表明大掺量的PCE对建筑石膏具有明显的缓凝作用;3种浆体在 $t=120$ min时 S_{main} 的变化量基本相等,表明PCE对浆体内120 min时自由水的转化量影响较小。

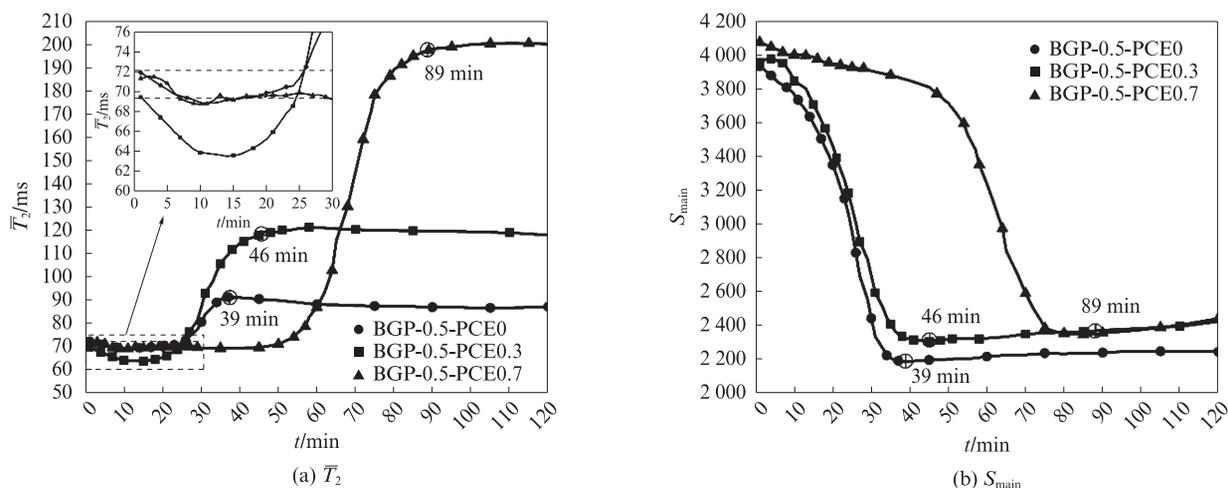


图7 不同PCE掺量浆体的 \bar{T}_2 及 S_{main}
Fig. 7 \bar{T}_2 and S_{main} of pastes with different w_{PCE}

3 结论

(1)按照建筑石膏水化程度及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体含量与水化时间的关系,将其水化进程分为4个阶段.利用质子低场核磁共振技术对建筑石膏浆体进行测试,通过横向弛豫时间 T_2 的加权平均值 \bar{T}_2 表征水化进程中自由水存在状态的变化,通过主峰峰面积 S_{main} 表征自由水含量的变化,两者的变化趋势与水化进程中的4个阶段具有良好的对应关系.

(2)质子低场核磁共振技术与水化进程中XRD定量分析及TG的测试结果具有良好的一致性.在诱导阶段与加速阶段中, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出量低,自由水会因渗透作用引起 \bar{T}_2 与 S_{main} 的变化;进入快速成核析晶阶段后, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体大量析出,浆体的 \bar{T}_2 快速增大,自由水的存在状态快速改变, S_{main} 明显降低.

(3)通过对所设计的4种建筑石膏浆体进行质子低场核磁共振测试发现:增大水膏比 m_w/m_G 可以使水化阶段出现的时间提前,但对最终浆体的水化程度影响不大;而掺加PCE则具有明显的缓凝作用;相同 m_w/m_G 下,增加PCE的掺量会使浆体的平均孔径增大.

参考文献:

- [1] LUSHNIKOVA N, DVORKIN L. Sustainability of gypsum products as a construction material [J]. Sustainability of Construction Materials, 2016: 643-681.
- [2] 陈迁好, 蒋正武. 化学预处理对磷石膏基复合胶凝材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 200-209.
CHEN Qianhao, JIANG Zhengwu. Effect of chemical pretreatment on the properties of phosphogypsum-based composite cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 200-209. (in Chinese)
- [3] 何廷树, 亢泽千, 陈畅. 甲基硅酸钠对脱硫石膏砌块耐水性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2): 247-253, 259.
HE Tingshu, KANG Zeqian, CHEN Chang. Influence of sodium methyl silicate on waterproof property of desulfurized gypsum block [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2): 247-253, 259. (in Chinese)
- [4] YU Q L, BROUWERS H J H. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(7): 3149-3157.
- [5] GARG M, PUNDIR A, SINGH R. Modifications in water resistance and engineering properties of β -calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends [J]. Materials and Structures, 2016, 49: 3253-3263.

- [6] MAGALLANES-RIVERA R X, ESCALANTE-GARCIA J I, GOROKHOVSKY A. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(3): 1298-1305.
- [7] WANG B Y, FAURE P, THIÉRY M, et al. ^1H NMR relaxometry as an indicator of setting and water depletion during cement hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 45: 1-14.
- [8] LAHAJNAR G, BLINC R, RUTAR V, et al. On the use of pulse NMR techniques for the study of cement hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 1977, 7(4): 385-394.
- [9] BLIGH M W, D'EURYDICE M N, LLOYD R R, et al. Investigation of early hydration dynamics and microstructural development in ordinary portland cement using ^1H NMR relaxometry and isothermal calorimetry[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 83: 131-139.
- [10] JI Y L, SUN Z P, JIANG X X, et al. Fractal characterization on pore structure and analysis of fluidity and bleeding of fresh cement paste based on ^1H low-field NMR[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 140: 445-453.
- [11] 孙振平, 俞洋, 庞敏, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料研究中的应用及展望[J]. *材料导报*, 2011, 25(7): 110-113.
SUN Zhenping, YU Yang, PANG Min, et al. Applications and outlook of ^1H low field NMR probing into cement-based materials [J]. *Materials Reports*, 2011, 25(7): 110-113. (in Chinese)
- [12] HU Z L, WYRZYKOWSKI M, SCRIVENER K, et al. A novel method to predict internal relative humidity in cementitious materials by ^1H NMR[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 104: 80-93.
- [13] LIU H, SUN Z P, YANG J B, et al. A novel method for semi-quantitative analysis of hydration degree of cement by ^1H low-field NMR[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 141: 106329.
- [14] 余安明, 姚武. 质子核磁共振技术研究水泥早期水化进程[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(3): 376-379.
SHE Anming, YAO Wu. Research on hydration of cement at early age by proton NMR[J]. *Journal of Building Materials*. 2010, 13(3): 373-379. (in Chinese)
- [15] NILLES V, PLANK J. Study of the retarding mechanism of linear sodium polyphosphates on α -calcium sulfate hemihydrate [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(5): 736-744.
- [16] ECTORS D, GOETZ-NEUNHOEFFER F, HERGETH W D, et al. In situ ^1H -TD-NMR: Quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 79: 366-372.
- [17] 黄滔, 彭小芹, 王淑萍, 等. 蛋白类缓凝剂对建筑石膏的适应性[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(4): 608-613.
HUANG Tao, PENG Xiaoqin, WANG Shuping, et al. Adaptability of protein retarder for calcined gypsum[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(4): 608-613. (in Chinese)