

Klasyczne i nowoczesne spojrzenie badawcze na procesy hydratacji cementów glinowo-wapniowych

Classical and new insights into the methodology for characterizing the hydration of calcium aluminate cements

Dominika Madej^{1,*}, Andrzej Kruk²

¹AGH University of Krakow, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Ceramics and Refractories, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

²University of the National Education Commission, Institute of Technology, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland

*Corresponding author: D. Madej, e-mail address: dmadej@agh.edu.pl

Streszczenie

Cementy glinowo-wapniowe [CAC] ze względu na ich unikalne właściwości stosowane są zazwyczaj w konstrukcjach odlewanych w miejscu instalacji oraz w aplikacjach wysokotemperaturowych. Klinkier cementowy CaAl_2O_4 [CA] oraz klinkier domieszkowany jonami Sm [CA:Sm], otrzymano metodą klasyczną i scharakteryzowano za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej [XRD], skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM] wraz z spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii [EDS] oraz spektroskopią luminescencyjną. Analiza dyfraktometryczna ujawniła obecność wyłącznie fazy CaAl_2O_4 . Następnie, klasycznymi metodami badawczymi prześledzono postęp hydratacji obu cementów, w tym kalorymetrii izotermicznej, XRD, SEM oraz technikami najnowocześniejszymi: czasowo rozdzielczą elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną [TR-EIS] oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej [PS]. Badania TR-EIS przeprowadzono za pomocą Kamery Impedancyjnej w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 1 MHz. Ewolucja uzyskanych widm impedancyjnych i widm luminescencyjnych z łatwością wskazała początek formowania nowej fazy stałej oraz kolejnych etapów hydratacji. Dynamikę procesu hydratacji skutecznie zobrazowano poprzez śledzenie zmian intensywności widma luminescencyjnego jonów Sm^{3+} . Obie techniki są ze sobą komplementarne i spójne z klasycznymi metodami badawczymi stosowanymi w chemii cementu, zwłaszcza w badaniach m.in. hydratacji cementów portlandzkich i innych spoiw.

Słowa kluczowe: cementy glinowo-wapniowe, hydratacja, luminescencja, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Summary

Calcium aluminate cements [CACs] are typically used for cast-in-place structural work and high temperature applications due to their unique properties. The CaAl_2O_4 [CA] and Sm-doped CaAl_2O_4 [CA:Sm] cement clinkers obtained by the solid-state reaction were investigated using X-ray powder diffraction [XRD], scanning electron microscopy [SEM] and energy dispersive X-ray spectroscopy [EDS] and luminescence spectroscopy. The XRD result shows that the powders are pure CaAl_2O_4 . As a next step, hydration behavior of as-synthesized cements was investigated by both classical methods including isothermal calorimetry and XRD, and the state-of-the-art techniques including time resolved electrochemical impedance spectroscopy [TR-EIS] and luminescence spectroscopy. The TR-EIS investigations were obtained by the Impedance Camera over the range of 100 Hz to 1 MHz frequencies. The evolution of obtained EIS and luminescence spectra easily manifested the beginning of the new solid formation and the hydration kinetics. The dynamics of hydration processes were also successfully traced by the changes of the luminescence intensity from the Sm^{3+} ions. This technique seems to be complementary, and consistent with other methods implemented in the cement chemistry, especially to investigate e.g. hydration of ordinary Portland cements [OPCs] and other binders.

Keywords: calcium aluminate cements, hydration, luminescence, electrochemical impedance spectroscopy

1. Wprowadzenie

Cementy glinowo-wapniowe [CACs] to wyodrębniona grupa cementów, która odróżnia się od klasycznych cementów portlandzkich [OPC] składem chemicznym opartym głównie o CaO i Al_2O_3 (1). Szczególne właściwości aplikacyjne CAC sprawiają, że są one doceniane w przemyśle monolitycznych materiałów ogniotrwałych ze względu na wysoką wytrzymałość, ogniotrwałość, długotrwałą eksploatację i możliwość pracy w szerokim zakresie wysokich temperatur (2-3). Podczas procesu hydratacji główne fazy CAC: CA, CA_2 i $C_{12}A_7$ [C = CaO, A = Al_2O_3] reagują z wodą prowadząc do powstania hydratów glinianów wapnia [C-A-H; H = H_2O] oraz wodorotlenku glinu $Al(OH)_3$ lub AH_3 . Na przebieg procesu hydratacji wpływ mają poszczególne zmienne w tym czasie, temperatura oraz stosunek masowy wody do cementu [stosunek w/c] jak przedstawiono w publikacjach (4-6). Badania te wskazują, że rodzaj tworzących się hydratów w zaczynach cementowych silnie zależy od temperatury mieszaniny. Metastabilny dziesięciowodny glinian wapniowy [CAH_{10}] powstaje w trakcie procesu hydratacji glinianów wapnia CA i CA_2 w temperaturach niższych niż $15^\circ C$. Ośmiowodny glinian wapnia C_2AH_8 i AH_3 tworzą się poniżej $20^\circ C$. Zarówno CAH_{10} i C_2AH_8 są znane jako fazy metastabilne w temperaturze otoczenia i przekształcają się w bardziej stabilne w tym układzie hydraty C_3AH_6 i AH_3 z upływem czasu (1-6). Hydrat C_3AH_6 powstaje również bezpośrednio w reakcji hydratacji CA lub CA_2 powyżej temperatury $35^\circ C$. Pod względem chemicznym, proces hydratacji CAC obejmuje kolejne etapy: rozpuszczanie cząstek stałych, formowanie roztworu porowego bogatego w jony Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$ i OH^- , a następnie wytrącanie nowych związków chemicznych. W aspekcie zmian fizycznych, hydratacja CAC wiąże się z ciągłą ewolucją mikrostruktury zaczynu cementowego, jak pokazano na rys. 1. Postęp procesu hydratacji CAC jest tradycyjnie analizowany za pomocą metody kalorymetrycznej, dyfrakcji rentgenowskiej [XRD], analizy termicznej [DSC-TG-EGA], spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera [FT-IR] oraz elektronowej mikroskopii skaningowej [SEM]. Od pewnego czasu wykorzystuje się także badania elektryczne polegające na monitorowaniu zmian w wartościach oporu elektrycznego zaczynów cementowych. Dynamika procesu hydratacji cementów została szczegółowo przedyskutowana w oparciu o wyniki uzyskane metodą czasowo-rozdzielczej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej [TR-EIS], będącej zaawansowaną odmianą technik przemienno-prądowych (10). W tej pracy wykorzystano kamerę impedancyjną firmy Instytut Fotonowy, pozwalającą na prawie natychmiastowy pomiar i rejestrację widm impedancyjnych w czasie. Autorskie rozwiązanie rejestruje widmo impedancyjne w wybranym zakresie częstotliwości w możliwie najkrótszym czasie, wykonując zdjęcie odpowiedzi impedancyjnej badanego układu na wzór aparatu fotograficznego wykonującego zdjęcie próbki na jednym ujęciu. W ten sposób można szczegółowo i precyzyjnie obserwować ewolucję obrazu impedancyjnego w czasie. Nowo opracowana technika pomiarowa wykorzystuje podejście wielosinusowe z ustaloną fazą i amplitudą prądu wyjściowego. Szczegółowy opis urządzenia oraz zasadę jego działania wraz z metodyką pomiarową i analizą matematyczną przedstawiono w pracy (10).

1. Introduction

Calcium aluminate cements [CAC] are unique class of cement that is different than ordinary Portland cements [OPC], particularly due to the chemical composition consisting mainly of CaO and Al_2O_3 (1). The special properties of CACs are of value in the monolithics refractory industries due to the high strength, refractoriness, long time performance and a possibility to operate at high temperature ranges and at variable temperatures (2-3).

During hydration of cement, the main phases of CACs, i.e. CA, CA_2 and $C_{12}A_7$ [C = CaO, A = Al_2O_3] react with water and calcium aluminate hydrates [C-A-H; also indicate that H = H_2O] are formed along with aluminium hydroxide $Al(OH)_3$, also written as AH_3 in cement notation. The time, temperature and water to cement weight ratio [the w/c ratio] dependencies of the CACs hydration have been widely discussed and are presented elsewhere (4-6). The type of hydrates formed in the CACs-based cement pastes strongly depends on the temperature. Metastable calcium aluminate decahydrate [CAH_{10}] is typically formed, when calcium aluminates CA and CA_2 are mixed with water at temperatures below $15^\circ C$. The dicalcium aluminate hydrate C_2AH_8 and AH_3 are formed below $20^\circ C$. Both CAH_{10} and C_2AH_8 are known to be metastable at ambient temperature and convert to the most stable tricalcium aluminate hexahydrate C_3AH_6 and AH_3 over time (1,7-8). The C_3AH_6 can be also formed directly in the hydration reaction of CA or CA_2 above ca. $35^\circ C$ (9).

Chemically, the CAC hydration involves dissolution of solid particles, formation of pore solution enriched in Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$ and OH^- free ions and the formation of new chemical compounds. Physically, the CAC hydration is associated with microstructure changes [Fig. 1]. Since, concentration of the soluble ions in the cement paste decreases with time, solid phases are formed and microstructure changes, the electrical resistivity of a cement paste can be used to interpret the CAC hydration process. The CAC hydration process was traditionally studied using the calorimetric method, X-ray diffraction [XRD], thermal analysis [DSC-TG-EGA], Fourier transform infrared spectroscopy [FT-IR] and scanning electron microscopy [SEM]. It was recognized long ago that resistivity of cement paste is a fingerprint of its hydration. Recently, the dynamics of the cement hydration process have been studied with an advanced monitoring technique, time-resolved electrochemical impedance spectroscopy [TR-EIS], as presented in Ref. (10). The instrument designed for TR-EIS was Impedance Camera. It measures and records time evolution of impedance spectra. The entire frequency spectrum of hydrating cement paste appears in a single shot. Thus, impedance changes can be observed in time. The newly developed technique adopts the multi-sine approach with fixed phase and amplitudes of output current.

Recently, it was also found that luminescence methods can be used to study the effect of hydration on the physicochemical properties of the Rare Earth Elements [REE] in OPC pastes (11-14). With respect to this point, it was found that Photoluminescence Spectroscopy [PS] is a good tool for monitoring the changes in

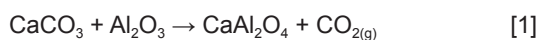
Najnowsze badania wskazują na możliwość zaimplementowania metod luminescencyjnych do śledzenia zmian właściwości fizykochemicznych zaczynów z cementu portlandzkiego, a także do oceny wpływu pierwiastków ziem rzadkich [REE] na proces hydratacji. Mając na uwadze wysoką precyzję pomiarową oraz powtarzalność w uzyskiwanych danych, autorzy pracy stwierdzili, że metody spektroskopii fotoluminescencyjnej [PS] są adekwatnym narzędziem do monitorowania procesu powstawania fazy C-S-H [C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O] podczas hydratacji cementu portlandzkiego.

Rozważając stan możliwości pomiarowych, oba podejścia metodologiczne mogą przyczynić się istotnie do opracowania nowych układów wiążących dedykowanych przemysłowi materiałów budowlanych i monolitycznych materiałów ogniotrwałych. W związku z tym, w niniejszej publikacji omawiamy innowacyjne podejście analityczne polegające na wykorzystaniu dwóch nowych technik badania zaczynów cementowych z cementu glinowo-wapniowego, które są obecnie zaliczane do grupy nieorganicznych spoiw specjalnych. Głównym celem tej pracy jest opracowanie i wdrożenie metodyki badań nieniszczących do analizy procesów wiązania i twardnienia zaczynów i zapraw cementowych, a także betonów metodami TR-EIS, kalorymetrii, XRD i PS przy użyciu jonów samaru jako markerów zmian otoczenia chemicznego i strukturalnego. Do realizacji tego zadania zsyntetyzowano i szczegółowo opisano proces hydratacji cementów jednofazowych opartych o CaAl₂O₄. Cementy te posłużyły jako substancje modelowe w dalszych badaniach mechanizmu hydratacji klasycznych wielofazowych cementów glinowo-wapniowych.

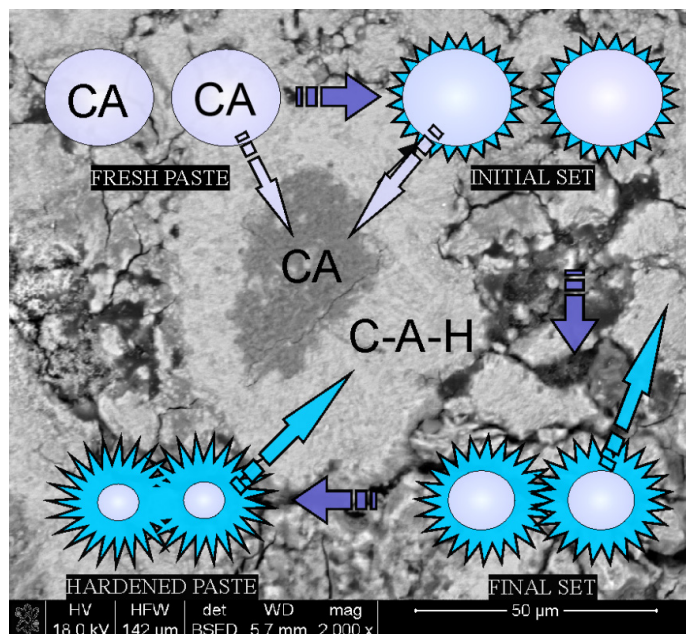
2. Część doświadczalna

2.1. Synteza cementów CA i CA:Sm oraz metodyka pomiarowa

Materiałami wyjściowymi zastosowanymi w tym badaniu były: Al₂O₃ [Chempur, 99,8%] i CaCO₃ [POCH, 99,9%]. Na początku syntezy została przygotowana mieszanina Al₂O₃ i CaCO₃ o składzie zgodnym ze stechiometrią wynikającą z równania [1]. W tym artykule zsyntetyzowany klinkier będzie określany jako CA [C = CaO, A = Al₂O₃].



Następnie mieszaninę wyjściowych odczynników CaCO₃ i Al₂O₃ mielono przy użyciu kulek z jednoskośnego tlenku cyrkonu przez 2 godziny przy prędkości 500 obr/min. Zmieszane proszki sprasowano w cylindryczne próbki o średnicy 20 mm pod ciśnieniem ok. 60 MPa i kalcynowano w temperaturze 1300°C przez 10 godzin w atmosferze powietrza. Kalcynowane wypraski zmielono na proszek i homogenizowano bez dodatku Sm₂O₃ [CA, próbka referencyjna] i z Sm₂O₃ [Sigma-Aldrich, 99,9%] w ilości 0,04% mol. [CA:Sm, CA domieszkowany Sm]. Obie serie proszków analitycznie sprasowano na cylindryczne próbki. Wypraski spiekano w temperaturze 1400°C przez 10 godzin w atmosferze powietrza, uzyskując wysokiej jakości klinkiery glinowe CA i CA:Sm.



Rys. 1. Schemat procesu wiązania zaczynu cementowego CA; CA = CaAl₂O₄, C-A-H: C = CaO, A = Al₂O₃, H = H₂O

Fig. 1. Setting of fresh CA cement paste; CA = CaAl₂O₄, C-A-H: C = CaO, A = Al₂O₃, H = H₂O

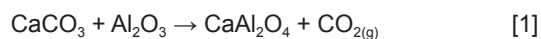
the C-S-H [C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O] phase formation along with hydration.

Taking the above into account, it seems that the rapid development of characterisation techniques and modelling provide the possibility to develop new binding systems for building materials and monolithics. Thus, in this paper we discuss innovations in cement paste characterisation techniques which are currently being applied in the field of special inorganic cements, namely CACs. Hence, the main goal of this paper is to develop and implement a methodology of non-destructive testing of cements via TR-EIS, calorimetry, XRD and luminescence and excitation spectroscopic methods using Sm³⁺ as a chemical and structural probe. In this work the monophase cements containing CaAl₂O₄ were synthesized and investigated as “model materials” to illustrate and compare classical and state-of-the-art insights into the methodology for characterizing their hydration processes.

2. Experimental

2.1. Synthesis of CA and CA:Sm cements and methods of investigation

The starting materials used in this investigation were: Al₂O₃ [Chempur, 99.8%] and CaCO₃ [POCH, 99.9%]. The mixture of Al₂O₃ and CaCO₃ with compositions according to the stoichiometric proportions of Eq. [1] was prepared. It will be referred through this paper as CA [C = CaO, A = Al₂O₃].



The mixture was then ball milled using monoclinic zirconia balls for 2 h at a speed of 500 r/min. Thereafter, the mixed powders were

Mikrostrukturę zsyntetyzowanych klinkierów CA i CA:Sm analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego NOVA NANO SEM 200 firmy FEI wyposażonego w system EDS firmy EDAX. Do tych badań spieki zatopiono w żywicy epoksydowej, przeszlifowano, wypolerowano i pokryto cienką warstwą węgla. Spieczone klinkiery również zostały rozdrobnione do wielkości cząstek poniżej 63 μm i zbadane w celu identyfikacji fazowej za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze rentgenowskim [PANalytical-Empyrean] ze źródłem promieniowania Cu K α [$\lambda = 0,154187 \text{ nm}$, $2\theta = 10\text{-}55^\circ$]. Do pomiaru rozkładu wielkości cząstek zastosowano także analizator wielkości cząstek [Shimadzu SALD-7500nano] wykorzystujący technikę statycznego rozpraszania światła [SLS].

2.2. Przygotowanie zaczynów cementowych i metody badań

Nieniszczące monitorowanie procesu hydratacji cementu prowadzono za pomocą kalometrii izotermicznej, XRD, TR-EIS oraz PS wykorzystując jony Sm^{3+} . W pracy przebadano dwa cementy CA i CA:Sm.

Początkowo zaczyn cementowy CA-H powstały po zmieszaniu cementu CA z wodą w zlewce szklanej przez 2 minuty, umieszczono w szczelnie zamkniętym worku polietylenowym i umieszczono w komorze klimatycznej o ustalonej temperaturze 20°C i wilgotności ok. 94%. Po wymaganym okresie 2,5; 9; 24 godzin oraz 3 dni, próbkę CA-H rozdrobniono na proszek za pomocą młynka i tłuczka w obecności acetonu w celu usunięcia wolnej wody, a na koniec zbadano metodą XRD.

Kolejno przeprowadzono badanie kalometryczne zaczynu CA-H w mikrokalorymetrze TAM Air firmy TA Instruments wyposażonym w ampulkę umożliwiającą homogenizację wewnątrz kalorymetru. Do tych badań szklaną ampulkę wypełniono 2 g cementu CA. Jako materiał odniesienia zastosowano identyczną ampulkę szklaną wypełnioną piaskiem w celu zbilansowania pojemności cieplnej próbki hydratujującej. Krzywą przepływu ciepła i krzywą skumulowanego wydzielania ciepła w funkcji czasu dla zaczynu cementowego w temperaturze 20°C i $w/c = 0,5$ znormalizowanego do masy suchego cementu rejestrowano przez ok. 72-godziny.

Po trzecie, do pomiarów zaczynu CA-H [$w/c = 0,5$] wykorzystano Kamerę Impedancyjną Instytutu Fotonowego sprzężoną z cztero-elektrodowym układem pomiarowym. Dodatkowe informacje na temat szczegółów technicznych i teoretycznych podano we wcześniej opublikowanym artykule (10). Kontakt elektryczny z zaczynem cementowym zapewniały dwie złote elektrody zanurzone w zaczynie. Pomiar impedancyjny przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 1 MHz do 100 Hz przy 25 punktach na dekadę w rozkładzie logarytmicznym.

Na koniec zmierzono widma emisji i wzbudzenia fotoluminescencji [photoluminescence excitation spectra] zaczynu CA:Sm-H [$w/c = 0,5$] za pomocą specjalnie zaprojektowanego i zbudowanego układu optycznego. Do wzbudzenia luminescencji w próbce wykorzystano specjalny laser [Ekspla PT304]. Laser stowarzyszony

pressed into cylindrical shaped samples with 20 mm diameter under the pressure of ca. 60 MPa and calcined at 1300°C for 10 h under an air atmosphere. The calcined pellets were ground into powder, homogenised again without [CA, reference sample] and with Sm_2O_3 [Sigma-Aldrich, 99.9%] as an admixture of 0.04 mol.% [CA:Sm, Sm-doped CA] and then pressed again into cylindrical shaped samples. The samples were sintered at 1400°C for 10 h under an air atmosphere to obtain the high-performance aluminous clinkers CA and CA:Sm.

The microstructure of the synthesized CA and CA:Sm clinkers was analysed by scanning electron microscopy NOVA NANO SEM 200 of FEI, equipped with an EDS system of EDAX. For this purpose, the sinters were embedded in resin clinkers, ground, polished and covered in a thin layer of carbon, and finally examined. The sintered clinkers were also crushed, milled as particle size decreases below 63 μm and checked with the powder X-ray diffraction [XRD, X-ray diffractometer from PANalytical-Empyrean model] with a Cu K α X-ray source [$\lambda = 0.154187 \text{ nm}$, $2\theta = 10\text{-}55^\circ$] for identifying crystalline phases. Particle size analyzer [Shimadzu SALD-7500nano] was used to measure the particle size distribution using the static light scattering [SLS] technique.

2.2. Cement pastes preparation and methods of investigation

A nondestructive monitoring of the cement hydration process was achieved by the isothermal heat conduction calorimetry, X-ray diffraction [XRD], time-resolved electrochemical impedance spectroscopy [TR-EIS] (10) and Sm^{3+} luminescence spectroscopy. For this purpose, two as-synthesized cement powders CA and CA:Sm were evaluated.

Firstly, cement paste named the CA-H was wet mixed by hand in glass beaker for 2 minutes, poured into sealed polyethylene bag and placed in a climatic chamber regulated in temperature of 20°C and humidity of ca. 94%. At the required age of 2.5h, 9h, 24h and 3 days, the sample CA-H was ground into a powder by immersion in acetone to remove the free water using a mortar and pestle, and finally examined by XRD.

Secondly, the calorimetric test of the CA-H paste was performed in a TAM Air microcalorimeter from TA Instruments company equipped with admix ampoule. For heat flow calorimetry, glass ampoule was filled with 2 g of CA cement. The glass ampoule filled with sand was used as a reference material in order to balance the heat capacity of the hydrating sample. Heat flow curve and cumulative heat release curve versus time for cement paste at 20°C and $w/c = 0.5$ normalized to mass of dry cement were collected during ca. 72-h hydration process.

Thirdly, for the TR-EIS measurements of the CA-H paste [$w/c = 0.5$], the Impedance Camera from Instytut Fotonowy coupled with a four-electrode setup was used. Additional information on technical and theory details are provided in our previously published paper (10). Electrical contact from the Impedance Camera to the cement paste was made through dipped two golds tapes. The

z optycznym oscylatorem parametrycznym [OPO] umożliwia generowanie spójnego promieniowania o dowolnie wybranej długości fali w szerokim obszarze widmowym, niedostępnych dla żadnych konwencjonalnych źródeł laserowych. Czas zbierania pojedynczego widma ustalono na 906 ms. Moc wyjściowa wiązki laserowej wynosiła 30-50 mJ na impuls, w zakresie długości fal od 210 do 260 nm, przy typowym czasie trwania impulsu 4-5 ns. Widma wzbudzenia luminescencji i fotoluminescencji rejestrowano za pomocą spektrometru StellarNet SilverNova o rozdzielczości 0,5 nm. Światło lasera znormalizowano do maksymalnej intensywności, ponieważ laser z OPO generuje pojedyncze impulsy o nieco innej mocy. Do regulacji energii wiązki laserowej wykorzystano filtry neutralne [ThorLabs]. Aby uzyskać wysoką dokładność i powtarzalność uzyskanych danych, próbkę umieszczono w precyzyjnym systemie pozycjonowania. Zebrane światło luminescencyjne transmitowano światłowodem typu SMA [Spectra-Laser, Fiber_UV_50] o niskiej absorpcji światła UV. Ze względu na wysoki sygnał luminescencji nie zastosowano kolimatora optycznego. W pierwszym typie eksperymentu mierzono widmo emisyjne próbki w funkcji długości wiązki lasera, zatem intensywność luminescencji śledzimy w funkcji długości fali padającej. W drugim eksperymencie monitoruje się natężenie wybranego pasma luminescencji o zadanej długości fali i rejestruje się w funkcji długości fali wzbudzenia. Temperatura próbki i moc wiązki laserowej były stale monitorowane, aby wykluczyć możliwość związku luminescencji z warunkami środowiskowymi. Doświadczenia optyczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Analiza fazowa, charakterystyka mikrostruktury i rozkładu wielkości cząstek cementu CA

W tym badaniu zastosowano techniki dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopii elektronowej z analizą składu chemicznego metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali jako podstawowe metody analizy jakościowej składu fazowego i mikrostruktury klinkierów cementowych CA i CA:Sm. Stwierdzono, że wyniki badań dyfrakcyjnych próbek spiekanych w temperaturze 1400°C są zgodne ze wzorcem strukturalnym CaAl_2O_4 . Wszystkie refleksy dyfrakcyjne można przypisać do jednoskośnej fazy monoglinianu wapnia o grupie przestrzennej P 1 21/c 1 [nr 14], zgodne z kartą ICSD 98-015-9925. Obraz dyfrakcyjny nie wykazuje dodatkowych linii dyfrakcyjnych, co wskazuje, że w trakcie procesu spiekania nie utworzyły się żadne inne fazy krystaliczne, a substraty wyjściowe całkowicie przereagowały. Zatem zarówno próbki CA, jak i CA:Sm są wyłącznie cementami jednofazowymi [rys. 2a]. Należy podkreślić, brak przesunięcia w pozycjach refleksów głównych o intensywności 95,5, 100 i 93,4% względem układu odniesienia, jak uwypuklono we wstawce [rys. 2b], ze względu na bardzo niskie stężenia domieszki Sm_2O_3 w matrycy. Na podstawie tych danych można założyć, że po włączeniu Sm^{3+} do struktury krystalicznej CaAl_2O_4 , postęp hydratacji obu proszków będzie przebiegał identycznie.

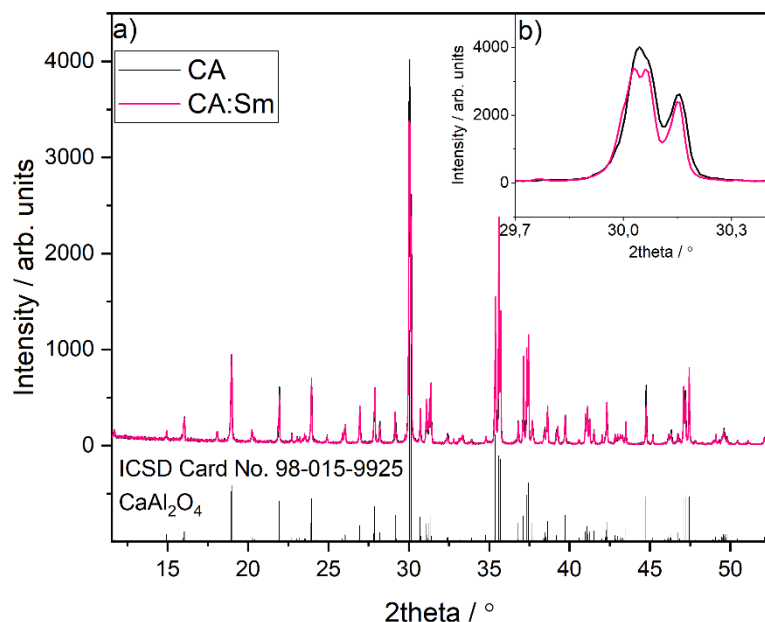
measurements were conducted in the frequency range from 1 MHz to 100 Hz with 25 points per decade in the logarithm distribution.

Finally, emission and photoluminescence excitation spectra of the CA:Sm-H paste [w/c = 0.5] were measured with a special designed and build optical system at room temperature. A tunable laser [Ekspla PT304] was used to as the illumination of sample. Laser with an optical parametric oscillator [OPO] enable to generating of selected wavelength a coherent radiation from the wide spectral regions, not accessible by any conventional laser sources. The time of collected of single spectrum was fixed at 906 ms. The output power of laser beam was 30-50 mJ per pulse, in the wavelength range from 210 to 260 nm with a pulse duration typical 4-5 ns. The laser light was normalized to maximum intensity, because the OPO generates a single pulse with slightly different power. The luminescence and photoluminescence excitation spectra were detected from a StellarNet SilverNova spectrometer with 0.5nm resolution. The neutral density filters [ThorLabs] were used to the adjustment of the energy of laser beam. To achieve the high accuracy and repeatability of obtained data, sample was placed in precision positioning system. The collected of luminescence light was transmitted via an optical fiber SMA – type [Spectra-Laser, Fiber_UV_50] with low UV light absorption. The optical collimator was not applied due to high luminescence signal. In the first type of experiment, we measure the emission spectrum of sample in function of laser wavelength, so the intensity of luminescence is tracking as a function of laser beam of different wavelength. In the second one experiment, the intensity of selected wavelength of luminescence spectra is recorded as a function of excitation wavelength. The temperature of sample and power of laser beam were continuously monitored to exclude the possibility that the luminescence is related to environmental conditions. The optical experiments were conducted at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Phase analysis, microstructure and particle size distribution characterizations of CA cement

In this current study, XRD and SEM-EDS techniques were used as fundamental methods to qualitative analysis of mineral composition and microstructure of the CA and CA:Sm cement clinkers, respectively. The XRD results of samples sintered at 1400°C was found to be in good agreement with the reported XRD pattern of CaAl_2O_4 . All diffraction peaks can be indexed to the monoclinic phase of calcium monoaluminate P 1 21/c 1 space group [No. 14] which is in consistent with the ICSD Card no. 98-015-9925. The XRD pattern shows no additional peaks, indicating that no other crystalline phases have been formed and no starting substrates remain after sintering. Both CA and CA:Sm samples are simple monophase cements [Fig. 2a]. Moreover, no shift of the main peaks corresponding to 95.5, 100 and 93.4% of intensity due to very low concentration Sm dopant is highlighted by the inset showing a magnified section of the patterns [Fig. 2b]. It is expected that, since no significant structural changes were observed after incorporation



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie cementów CA i CA:Sm wraz ze wzorcem CaAl_2O_4 według karty ICSD nr 98-015-9925. Wstawka wewnątrz rysunku przedstawia pozycje trzech głównych linii dyfrakcyjnych o intensywności 95.5, 100 i 93.4%.

Fig. 2. X-ray diffractograms of the CA and CA:Sm specimens and reference peak positions of CaAl_2O_4 according to the reference card no. ICSD Card no. 98-015-9925. The inset shows a magnification of the main peaks corresponding to 95.5, 100 and 93.4% of intensity.

W celu uzyskania bardziej szczegółowego obrazu struktury krystalicznej CaAl_2O_4 w dwu klinkierach, obliczono parametry komórki elementarnej metodą Rietvelda przy użyciu oprogramowania X'Pert HighScore Plus. Tablica 1 zawiera parametry komórki elementarnej CA i CA:Sm. Zgodnie z oczekiwaniami, Sm_2O_3 nie wpłynęło znacząco na zmiany parametrów komórek elementarnych matrycy CaAl_2O_4 , ze względu na podobieństwo promieni jonowych Ca^{2+} [1,26 Å] i Sm^{3+} [1,13 Å] (15). Zgodnie z rys. 2b, dyfraktogramy spiekanych próbek nie uległy widocznemu przesunięciu, co wskazuje na brak istotnych zmian w parametrach sieci elementarnej [tab. 1].

Na rys. 3 przedstawiono mikrostrukturę wypolerowanych spieków CA i CA:Sm po wypaleniu w temperaturze 1400°C. Mikrofotografie SEM obu próbek wykonano przy dużym powiększeniu. W obu spiekach występuje duża liczba drobnych i dużych porów, co prowadzi do zmniejszenia gęstości pozornej. Analiza EDS wskazała, że szary obszar to faza CaAl_2O_4 , która głównie występuje w obu próbkach. Widmo rentgenowskie EDS głównych składników ziarna próbki CA złożone jest głównie z wapnia [Ca] – 21,1% mas., glinu [Al] – 34,4 mas. i tlenu [O] – 44,5% mas., co potwierdza otrzymanie założonego składu chemicznego [rys. 3c]. W próbce CA:Sm potwierdzono obecność samaru [Sm] jak przedstawiono na widmie EDS [ryc. 3d]. Skład chemiczny tego spieku był następujący: [Ca] – 20,2% mas., aluminium [Al] – 34,2% mas., samar [Sm] – 1,10 i tlen [O] – 44,5% mas. Na podstawie mikroanalizy EDS obu próbek wnioskujemy o obecności głównej frakcji monoglinianu wapnia, CaAl_2O_4 . Analiza profilu EDS była powtarzalna dla wszystkich cząstek obecnych w obu próbkach. Badania SEM

of Sm into the crystal structure of CaAl_2O_4 , no changes in hydration behaviour of this phase occur.

In order to obtain a more detailed view of the crystal structure of as-synthesized CaAl_2O_4 undoped and doped with Sm, the lattice parameters were calculated by Rietveld refinement method using X'Pert HighScore Plus software. Table 1 summarizes the calculated lattice parameters of the reference CA and Sm-doped CA:Sm. As expected, Sm_2O_3 didn't affect significant changes in the unit cell parameters of CaAl_2O_4 due to the difference in ionic radii of Ca^{2+} [1.26 Å] and Sm^{3+} [1.13 Å] (15). As Fig. 2b conforms, the diffraction peaks of the CaAl_2O_4 were not shifted in the sintered sample, indicating no important changes in lattices parameter [Table 1].

Fig. 3 shows the microstructures of the CA and CA:Sm polished samples after heating at 1400°C. The SEM images of samples are illustrated under high magnification. For both sinters, a large number of fine and large pores are present, which leads to a decrease in density. EDS analysis indicates that the gray phase is represented by CaAl_2O_4 that forms the main dense areas in both samples. EDS spectrum of the CA sample confirm composition of calcium [Ca]-21.1 wt.%, aluminum [Al]-34.4 wt.%, and oxygen [O]-44.5 wt.% as the major elements of the grains [Fig. 3c]. Samarium [Sm] was detected in the CA:Sm specimen,

as it was confirmed in the EDS spectrum [Fig. 3d]. The chemical composition of this sinter was as follow: [Ca]-20.2 wt.%, aluminum [Al]-34.2 wt.%, samarium [Sm]-1.10 and oxygen [O]-44.5 wt.%. Based on the EDS microanalysis of these sintered samples, we conclude on the presence of a major fraction of calcium monoaluminate estimated as CaAl_2O_4 . The EDS profile analysis was almost the same for all particles present in both samples. Furthermore, since no traces unreacted starting oxides or other impurities in both samples were detected, the synthesis presented here was completed at 1400°C.

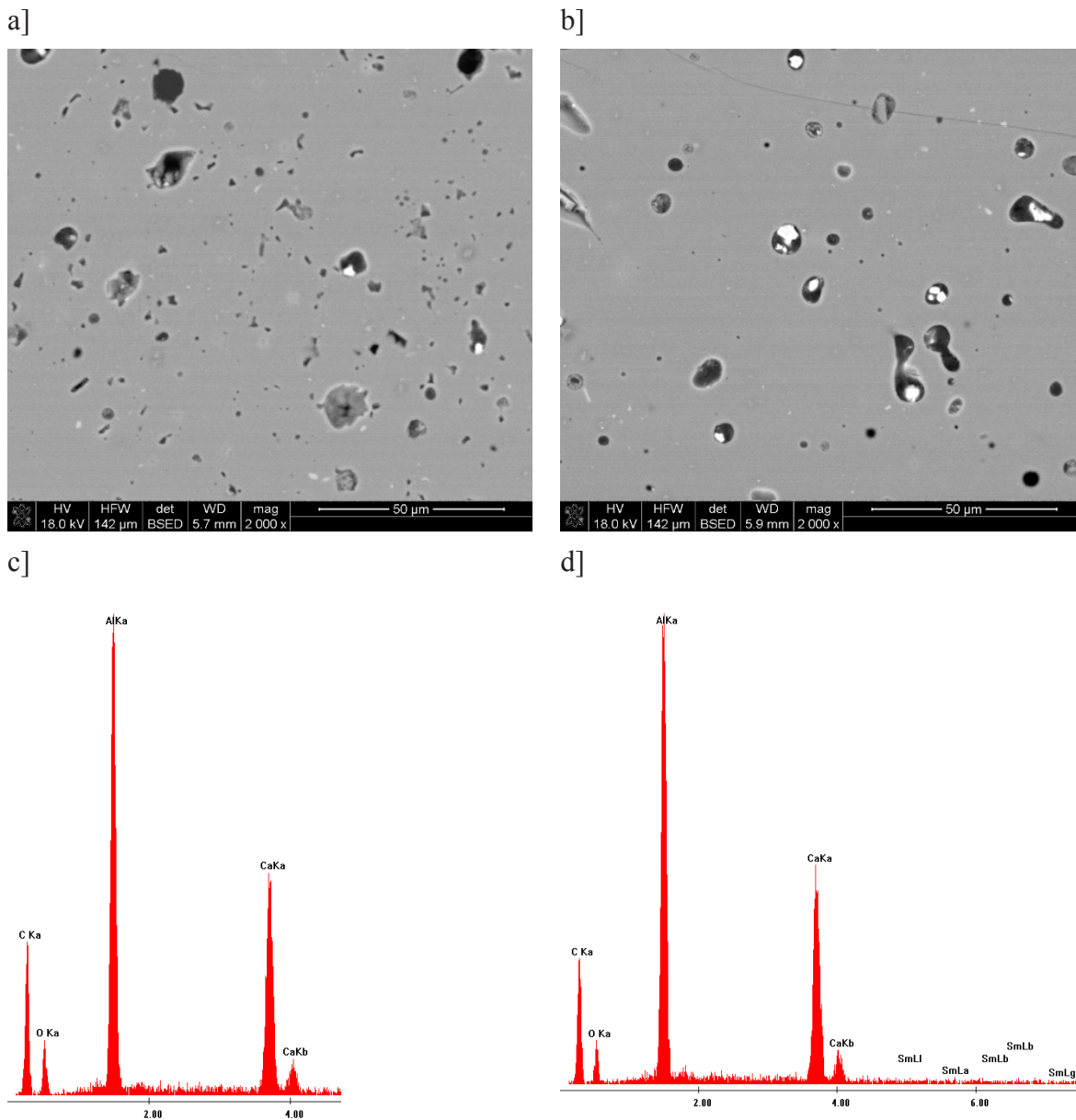
After sintering, the CA cement clinker was ground to a median particle size [d_{50}] of ca. 5.6 μm [Fig. 4]. The average diameter of the particles is around 0.1-30 μm and has a unimodal distribution, as illustrated in Fig. 4.

Tablica 1 / Table 1

PARAMETRY SIECIOWE FAZY CaAl_2O_4 POWSTAŁEJ W KLINKIERACH Ca i Ca:Sm

THE REFINED LATTICE PARAMETERS OF THE CaAl_2O_4 FORMED IN THE Ca AND Ca:Sm SPECIMENS

Próbka / Sample	Parametr sieciowy / Unit cell parameters / Å		
	a	b	c
CaAl_2O_4 zgodnie z kartą / according to ICSD Card no. 98-015-9925	8.6940	8.0930	17.4974
CA	8.6930	8.0909	17.4922
CA:Sm	8.6936	8.0917	17.4892



Rys. 3. Mikrostruktura w obrazie SEM klinkierów cementowych CA [a] i CA:Sm [b] wypalonych w 1400°C przez 10 godzin wraz z widmami EDS dla CA [c] i CA:Sm [d].

Fig. 3. SEM image of the CA [a] and CA:Sm [b] samples microstructure after 10 h of sintering at 1400°C and EDS spectra for the CA [c] and CA:Sm [d] samples.

i EDS obu próbek nie wykazały obecności tlenków wyjściowych, ani innych zanieczyszczeń, co pozwoliło na przeprowadzenie właściwej syntezy w temperaturze ograniczonej do 1400°C.

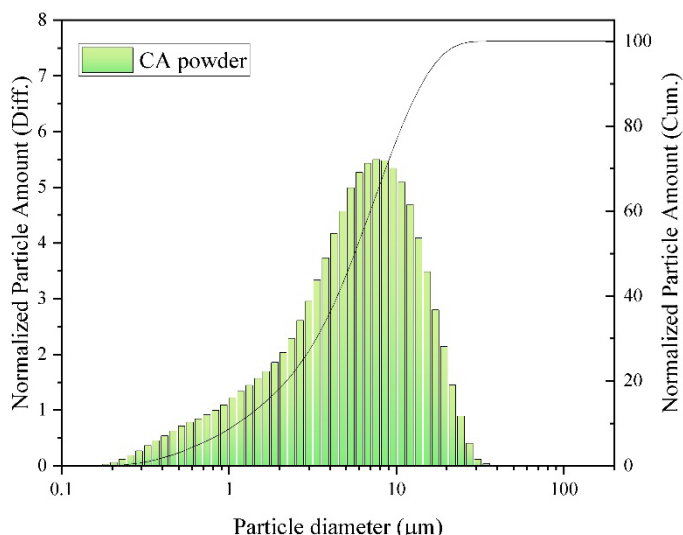
Wypalony klinkier cementowy CA zmielono do średniej wielkości cząstek [d_{50}] ok. 5,6 μm [rys. 4]. Średnia średnica cząstek wynosi około 0,1–30 μm i ma rozkład jednomodalny, jak pokazano na rys. 4.

3.2. Badania kalorymetryczne cementu CA

Od pierwszych godzin aż do kilku dni zaczyn cementowy z CA hydratyzuje, co objawia się równoczesnym wydzielaniem ciepła. Powstające ciepło jest bezpośrednim skutkiem zachodzenia egzotermicznych reakcji hydratacji fazy CaAl_2O_4 . Rys. 5 przedstawia zarówno krzywą szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji

3.2. Calorimetric studies of CA-based cement paste

During the first hour and days, the CA-based cement paste produces a heat. This heat generated in cement paste is a direct result of the CaAl_2O_4 hydration reactions, which are exothermic. Fig. 5 presents both the heat evolution curve of CA cement hydration [black line] and cumulative heat evolution [green line]. The heat evolution of CA sample hydration is divided into five stages based on the calorimetry curve of hydration rate versus hydration time in Fig. 5-black line. Here, two main exothermic effects and induction period can be clearly distinguished. The first exothermic peak is associated with wetting and the early-stage reactions, during which the cement grains composed of CaAl_2O_4 give a gelatinous coating of amorphous hydration products. The second main peak corresponds to the reaction stage, in which hydration products of



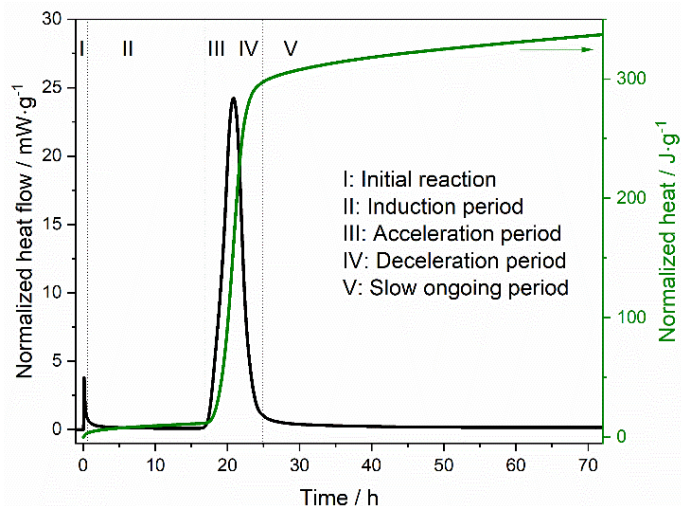
Rys. 4. Rozkład wielkości ziaren cementu CA

Fig. 4. The particle size distribution of the powdered CA cement clinker

cementu CA [linia czarna], jak i skumulowaną ilość ciepła [linia zielona] w funkcji czasu. Proces uwalniania ciepła podczas hydratacji próbki CA podzielono na pięć etapów w oparciu o krzywą kalorymetryczną [rys. 5 – linia czarna] skorelowaną z szybkością uwalniania ciepła w funkcji czasu. Wyraźnie rozróżnia się dwa główne efekty egzotermiczne i okres indukcji. Pierwszy efekt egzotermiczny związany jest ze zwilżaniem i wczesnym etapem reakcji, podczas którego na ziarnach cementu składających się z CaAl_2O_4 powstaje powłoka żelowych produktów hydratacji o charakterze amorficznym. Drugi główny efekt egzotermiczny to etap, w którym produktami hydratacji głównej fazy klinkierowej CaAl_2O_4 są krystaliczne CAH_{10} i C_2AH_8 [rys. 6].

3.3. Badanie przebiegu reakcji hydratacji w układzie $\text{CA-H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C metodą dyfrakcji rentgenowskiej *ex-situ*

Wyniki analizy dyfraktogramów wskazują na powstawanie faz krystalicznych po 2,5 godz., 9 godz., 24 godz. i 3 dniach hydratacji, które są porównywalne niezależnie od czasu utwardzania. Te dyfraktogramy rentgenowskie pokazano na rys. 6 wraz z dyfraktogramem rentgenowskim proszku nieuwodnionego oraz położeniami linii dyfrakcyjnych wzorca CaAl_2O_4 . Najbardziej widoczne refleksy w nieuwodnionej próbce położone przy kącie 2θ 30,024°, 30,060° i 30,149° jednoznacznie wskazują na fazę jednoglinianu wapnia [CaAl_2O_4 , CA]. Intensywność refleksów CaAl_2O_4 uległa zmniejszeniu w uwodnionych próbkach CA-H na skutek tworzenia się hydratów glinianu wapnia [C-A-H]. Po 24 godzinach utwardzania utworzyły się krystaliczne produkty hydratacji. Dziesięciowodny glinian wapnia CAH_{10} zidentyfikowano na podstawie obecności refleksów przy kątach 2θ wynoszących 6,219° i 12,352°. Refleksy pochodzące od hydratu glinianu dwuwapniowego, C_2AH_8 , zanotowano również przy kącie 2θ równym 8,170° i 16,401°.



Rys. 5. Krzywa kalorymetryczna [linia czarna] oraz skumulowana krzywa ilości wydzielanego ciepła hydratacji zaczynu CA-H [w/c = 0,5] zarejestrowane w temperaturze 20°C . Dane przedstawiono po normalizacji do masy suchego cementu. W trakcie pomiarów zastosowano procedurę homogenizacji wewnątrz kalorymetru

Fig. 5. Heat flow rate [black line] and cumulative heat evolution [green line] curves versus time of the CA-H hydrating cement paste [w/c = 0.5] at 20°C normalized to mass of dry powder [in situ mixing procedure]

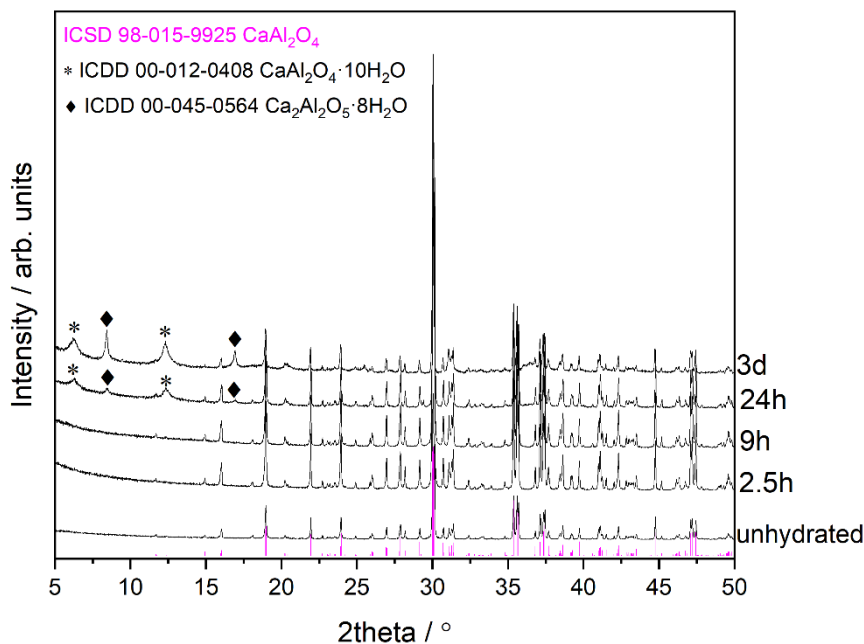
the major clinker phase CaAl_2O_4 are crystalline CAH_{10} and C_2AH_8 [Fig. 6].

3.3. *Ex-situ* XRD study on the progress of hydration reactions in the $\text{CA-H}_2\text{O}$ system at 20°C

The results of X-ray diffractograms evaluation show the formation of crystalline phases after 2.5 h, 9 h, 24 h and 3 days of curing which are more or less same for different curing time. These X-ray diffractograms are shown in Fig. 6 along with X-ray diffractogram of unhydrated powder. The most prominent peaks in the unhydrated sample were of calcium monoaluminate [CaAl_2O_4 , CA] at 2θ of 30.024° , 30.060° and 30.149° . The intensity of peaks of CaAl_2O_4 was reduced in the hydrated CA-H samples due to formation of calcium aluminate hydrates [C-A-H]. Crystalline hydration products were formed after 24 h of curing. Calcium aluminate decahydrate CAH_{10} was identified at two 2θ of 6.219° and 12.352° . The peaks of dicalcium aluminate hydrate, C_2AH_8 , were also observed at 8.170° and 16.401° .

3.4. Time-resolved electrochemical impedance spectroscopy [TR-EIS] studies of CA-based cement paste

Our last results show that the TR-EIS is an effective tool to detect the physical changes of cement paste during the initial, middle and final hydration stages, when the sample transforms from a viscous suspension or a neat cement paste through a rigid gel into a fully hydrated solid (10). Fig. 7 shows the Nyquist diagram of the CA-H cement paste under hydration at selected time intervals. It is an orthonormal diagram of the real Z' and imaginary Z'' part of impedance in the complex plane as the frequency parameter. As



Rys. 6. Dyfraktogramy cementu wyjściowego oraz cementu po hydratacji w wybranych okresach czasu 2,5 godziny, 9 godzin, 24 godziny i 3 dni. Liniami pionowymi oznaczono referencyjne linie dyfrakcyjne CaAl_2O_4 według karty ICSD nr 98-015-9925

Fig. 6. X-ray diffractograms of unhydrated and 2.5 h, 9 h, 24 h and 3 days hydrated CA-H cement paste. The reference peak positions of CaAl_2O_4 [ICSD no. 98-015-9925] were marked as pink vertical lines

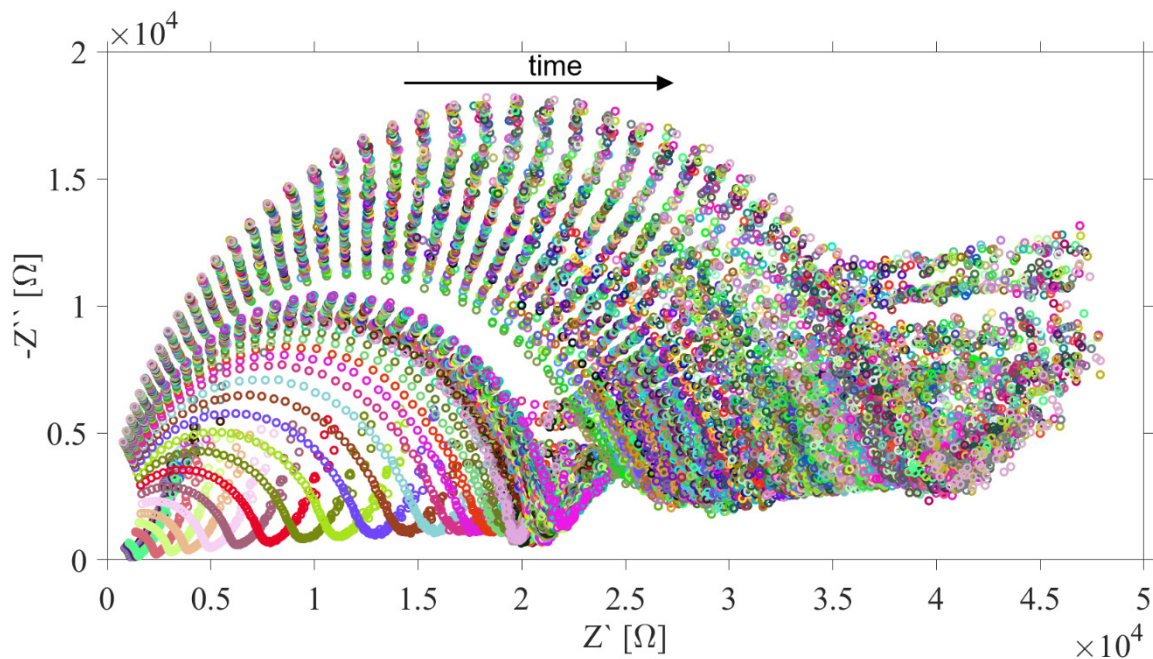
3.4. Badania zaczynu cementowego na bazie CA metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej [TR-EIS]

Najnowsze wyniki badań autorów pokazują, że TR-EIS jest skutecznym narzędziem do śledzenia zmian fizycznych zaczynu cementowego podczas początkowych, pośrednich i końcowych etapów hydratacji, kiedy to próbka przekształca się z uwodnionej zawiesiny lub zaczynu cementowego poprzez sztywny żel aż do krystalicznego ciała stałego (10). Na rys. 7 przedstawiono wykres Nyquista hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w wybranych odstępach czasu. Jest to diagram ortonormalny części rzeczywistej Z' i urojonej Z'' impedancji na płaszczyźnie zespolonej dla określonych częstotliwości. Jak przedstawiono na rys. 7, krzywe EIS zaczynu cementowego złożone są z łuków i linii prostych. Wzrost półkola na wykresach impedancji związany jest z powstawaniem nowych związków lub faz chemicznych. Linie proste występujące w części wykresu Nyquista o niskich częstotliwościach są powiązane z przewodnością jonów w fazie ciekłej zaczynu cementowego. Całkowity opór elektryczny zaczynu cementowego jest reprezentowany przez miejsce przecięcia półkola z osią Z' [odcięta płaszczyzny zespolonej]. W tej pracy, opór całkowity jest powiązany z oporem objętościowym zaczynu cementowego i oznaczony został symbolem R_1 . Zmiany zachodzące na wykresach Nyquista są bezpośrednio związane z procesem hydratacji polegającym na: uwolnieniu wolnych jonów obecnych na powierzchni cząstek CaAl_2O_4 i ich przejściu do roztworu porowego i ostatecznie, wykształceniu nowej fazy stałej, w skład której wchodzi produkty hydratacji typu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Na bardzo wczesnym etapie hy-

can be seen from Fig. 7, EIS curves of hydrating cement paste consist of semi-arcs and straight lines. The growth of semicircle in impedance plots is associated to the formation of new chemical compounds or phases. The straight lines occurring at the low frequency part of the Nyquist plot are associated with ions conductivity in pore solution of cement paste. The total resistance of cement paste is represented by intersection of the semicircle with the Z' axis [the abscissa of the complex plane]. Here, the total resistance is related to the volume resistance of hydrating cement paste, and it is marked as R_1 . It was shown that, the changes observed in the EIS plots are directly related to the hydration reaction causing the release of free ions present at the surface of CaAl_2O_4 particles, the passage into pore solution of the cement paste and finally, the precipitation of new solid hydration products of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ type. At very early stage of hydration [up to ca. 10h], the EIS spectra are dominated by the occurrence of the straight lines and small semi-arcs due to high conductivity of the pore solution of cement paste [Fig. 8]. The electrical conductivity of the pore solution of the CA-H paste is realized by the transport of Ca^{2+} ,

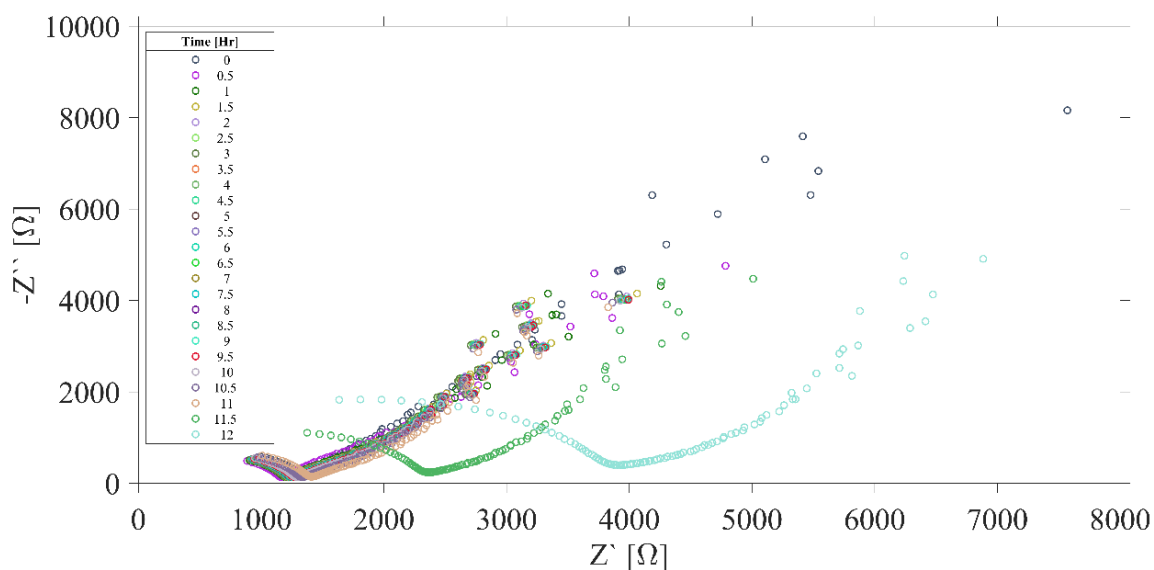
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and OH^- ions [straight line] released during the initial dissolution of the unhydrated CaAl_2O_4 cement particles. The not fully formed semi arcs may indicate the occurrence of small amount of the initial crystalline phase or newly formed amorphous solids. The selected EIS spectra of the CA-H sample collected up to 12h [at the initial stage] of hydration were clearly presented in Fig. 8. Here, insignificant changes of impedance plots are directly related to the initial conditions for the CA-H paste, where the kinetic of chemical reaction in this sample was rather slow up to 10. hr. The obtained data are slightly shifted with respect to another due to the long induction period during cement hydration. In the middle stage, there is clearly observed an accelerating trend in the increase in the arc radius on the Nyquist plot and an increase in the resistance of the cement paste over curing time [Fig. 7]. Then, the reactions slow down and straight line disappear due to a decrease in number of the free carriers and formation of an amorphous solid [or non-crystalline solid] within the CA-H cement paste. Finally, the diameter of the high-frequency arc continuously increases, and low frequency line disappears because of the solid microstructure forms and develops [Fig. 1]. Here, the contribution of ions conductivity can be considered as insignificant.

The evolution of the total resistivity R_1 of the CA-H hardened paste as a function of time is presented in Fig. 9-10. This result is strongly consistent with the five stages of cement paste hydration distinguished in the heat flow rate curve [Fig. 9 and 5]. At the first stage of hydration, the resistance [and impedance] results show a low R_1 value related to the low resistivity of the fresh cement paste. The electrical resistivity of the sample is ca. 1100 Ohms up



Rys. 7. Zestawienie diagramów Nyquista [zależność części urojonej $-Z''$ impedancji od części rzeczywistej impedancji Z'] dla hydratyzującego zaczynu cementowego w ciągu 72 godzin

Fig. 7. An overview of the Nyquist diagrams [$-Z''$ imaginary vs. Z' real] of the CA-based cement hydrating mixture at different ages over the entire measurement range [72 h]



Rys. 8. Wykresy Nyquista hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w ciągu pierwszych 12 godzin

Fig. 8. The Nyquist diagrams of the CA-based cement hydrating mixtures at different ages within 12 h from mixing with water

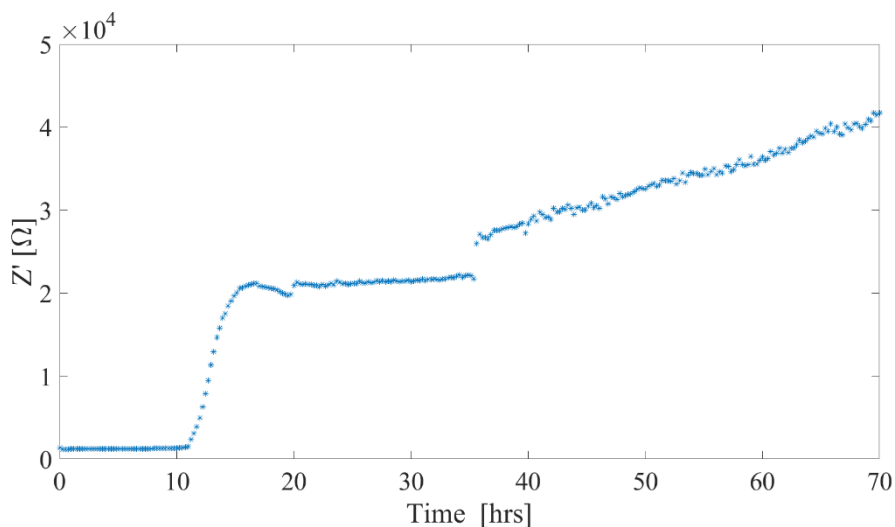
dratacji [do ok. 10h] w widmach EIS dominuje występowanie linii prostych i małych łuków, co wynika z dużej przewodności jonowej roztworu porowego w obrębie zaczynu cementowego [rys. 8]. Przewodność elektryczna roztworu porowego zaczynu CA-H realizowana jest głównie poprzez transport jonów Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ i OH^- [linia prosta] uwolnionych podczas początkowego etapu rozpuszczania cząstek nieuwodnionego cementu CaAl_2O_4 . Obecność nie w pełni wykształconych łuków świadczy o występowaniu niewielkiej ilości początkowej fazy krystalicznej lub nowo powstałych amorficznych substancji stałych. Wybrane widma EIS próbki CA-H do 12 godz.

to 1 hr [Fig. 10]. The cement paste at this stage is a suspension of solid unhydrated or partly hydrated cement particles in a continuous pore solution enriched with free ions. The drop of the R_1 value observed in the first 15 minutes and the selected period time within first 10 h can be considered as a resultant of an increase of conductivity due to release of free ions and a decrease of conductivity caused by the precipitation of new solids. The second step exhibits similar impedance behaviour up to 12. h due to the formation of rigid gel or new amorphous solid phase. In this stage, the resistivity slightly increases from 1.2 k Ω to 1.4 k Ω , because

[w początkowej fazie] hydratacji, przedstawiono szczegółowo na rys. 8. Na tym etapie hydratacji, nieistotne zmiany w obrazie widm są bezpośrednio powiązane z warunkami początkowymi zaczynu CA-H, w których kinetyka reakcji chemicznej jest raczej powolna aż do 10 godz. Uzyskane dane EIS, szczególnie parametr R_1 nieznacznie przesuwają się względem innych ze względu na długi okres indukcji podczas hydratacji cementu. W fazie środkowej wyraźnie widać przyspieszającą tendencję wzrostu promienia łuku na wykresie Nyquista oraz wzrostu wytrzymałości zaczynu cementowego w czasie utwardzania [rys. 7]. Następnie, reakcje zwalniają i linia prosta zanika w wyniku zmniejszenia się liczby wolnych nośników na rzecz powstania w zaczynie cementowym CA-H ciała stałego o strukturze amorficznej [lub niekryształicznej]. Wreszcie średnica łuku w zakresie wysokich częstotliwości stale rośnie, a linia prosta w obszarze niskich częstotliwości zanika z powodu zarodkowania i rozwoju stałej mikrostruktury [rys. 1]. W tym przypadku, udział przewodnictwa jonowego w przewodnictwie całkowitym zaczynu można uznać za nieistotne.

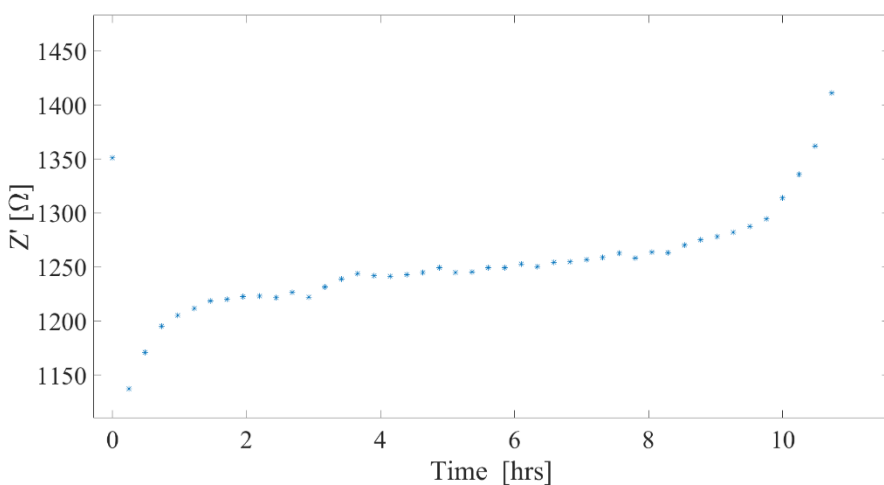
Ewolucję rezystywności całkowitej R_1 zaczynu CA-H w funkcji czasu przedstawiono na rys. 9-10. Wynik ten jest ściśle skorelowany z pięcioma etapami hydratacji zaczynu cementowego wyróżnionymi na krzywej kalorymetrycznej [rys. 9 i 5]. Wyniki pomiarów rezystancji [impedancji] w pierwszym etapie hydratacji wykazują niską wartość R_1 skorelowaną z niską rezystywnością świeżego zaczynu cementowego. Oporność elektryczna próbki wynosi ok. 1100 omów do 1 godz. [rys. 10]. Zaczyn cementowy na tym etapie jest zawiesziną nieuwodnionych lub częściowo uwodnionych cząstek stałych w ciągłym roztworze porowym bogatym w jony. Spadki wartości R_1 obserwowane w ciągu pierwszych 15 minut oraz w ciągu pierwszych 10 godzin należy wyjaśnić jako wypadkowa dwu przeciwstawnych procesów, spadku wartości oporu na skutek uwolnienia wolnych jonów i wzrostu oporu spowodowanego wytrącaniem się nowych substancji stałych. Drugi etap hydratacji wykazuje podobną odpowiedź impedancyjną do 12 godzin ze względu na kształtowanie się sztywnego żelu lub nowej amorficznej fazy stałej. Na tym etapie hydratacji, rezystywność roztworu nieznacznie wzrasta od 1,2 k Ω do 1,4 k Ω , ponieważ wolne jony zaczynają być zużywane w celu wykształcenia nowych form stałego i zmiany porowatości (16). Zgodnie z oczekiwaniami, pomiędzy końcem okresu indukcji, a początkiem okresu przyspieszania [drugi efekt egzotermiczny na krzywej kalorymetrycznej występujący od około 12.

ions are started to be consumed to create new portion of solids and changes of porosity (16). As expected, between the end of the induction period and the beginning of the acceleration period [at ca. 12 h], an increase in the resistivity is observed. Furthermore, EIS spectra show remarkable changes in both frequency range as a result of create multi-scale pores and entrapping high-ionic strength solutions within the pores. During this period, the heat flow and chemical reaction speed of CA-H increases, and the microstructure is affected by water consumption, pore reduction, and space limitation. Right before the start of acceleration period, resistance of cement paste makes a sudden jump from 1.5k k Ω to 20k k Ω within 5 h. At approximately 15. h [Fig. 10], the specimen has the largest initial/local maximum of resistivity [~ 22 k Ω] and next the conductivity is stable during whole exothermic peak as shown in Fig. 5. From the point of view of physics, the slow formation of dense microstructure and decrease in ions concentration during



Rys. 9. Czasowa ewolucja oporu elektrycznego R_1 hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w ciągu pierwszych 72 godzin od rozpoczęcia hydratacji

Fig. 9. The resistivity R_1 versus hydration time of the CA-H-cement hydrating mixture at different ages over the entire measurement range [72 h]



Rys. 10. Czasowa ewolucja oporu elektrycznego R_1 hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w ciągu pierwszych 12 godzin od rozpoczęcia hydratacji

Fig. 10. The resistivity R_1 versus hydration time of the CA-H cement hydrating mixture during the first 12 h

godziny] obserwuje się wzrost rezystywności. Dodatkowo, widma EIS wykazują niezwykle zmiany w obu zakresach częstotliwości w wyniku tworzenia rozbudowanej sieci porów i uwięzienia w nich cieczy porowej. W tym okresie wzrasta ilość wydzielanego ciepła i szybkość reakcji chemicznych CA-H, a zmiany mikrostruktury podyktowane są redukcją wolnej wody, zmianami porowatości i skurczem zaczynu. Tuż przed rozpoczęciem okresu przyspieszenia rezystancja zaczynu cementowego znacząco wzrasta od 1,5 k Ω do 20 k Ω w ciągu 5 godzin. Po około 15 godzinach hydratacji [rys. 10] próbka ma największe początkowe/lokalne maksimum rezystywności [\sim 22 k Ω], a następnie przewodność jest na stałym poziomie przez cały okres maksimum egzotermicznego, jak pokazano na rys. 5. Z fizycznego punktu widzenia, następuje powolne tworzenie gęstej mikrostruktury i spadek stężenia jonów podczas etapów przyspieszania i zwalniania, powodując przebieg krzywej podobny do plateau rezystywności. Niemniej jednak z chemicznego punktu widzenia zachodzą reakcje rozpuszczania-wytrącania i fazy ewoluują. W kolejnych etapach rozpoczynają się okresy hamowania i dyfuzji, gdy grubość warstwy produktów C-A-H osiągnie wartość krytyczną. W ostatnim okresie hydratacji wartości R_1 rosną niemal liniowo w czasie, ze względu na rozwój mikrostruktury, zmniejszającą się zawartość wody oraz częściowe zamknięcie porów i zmiany w ich strukturze. Średnica kolejnych łuków na wykresie Nyquista w obszarze wysokich częstotliwości stale wzrasta, a linia prosta zanika w wyniku końcowego rozwoju mikrostruktury i zaniku wolnych jonów w całkowicie utwardzonej próbce zawierającej krystaliczne produkty hydratacji zarówno CAH₁₀, jak i C₂AH₈ [rys. 6].

Pierwszą pochodną rezystywności przedstawiono na rys. 11. Wykres ten przedstawia szybkość zmian rezystancji układu w funkcji czasu. Z tego rysunku widać, że krzywa różnicowa rezystywności ma trzy maksima. Pierwszy punkt maksymalny związany jest bezpośrednio z rozpoczęciem etapu przyspieszania zgodnie z krzywą mikrokalorymetryczną w 13. godzinie hydratacji. Drugie maksimum pojawia się na przejściu pomiędzy III a IV etapem hydratacji. Koniec okresu hamowania [etap IV] wyznacza gwałtowny wzrost oporu zaczynu CA-H w 36. godz. [z 22 k Ω do 25 k Ω]. Punkt ten jest precyzyjnie zdefiniowany wąskim maksimum na krzywej różnicowej rezystancji elektrycznej [rys. 9, 11].

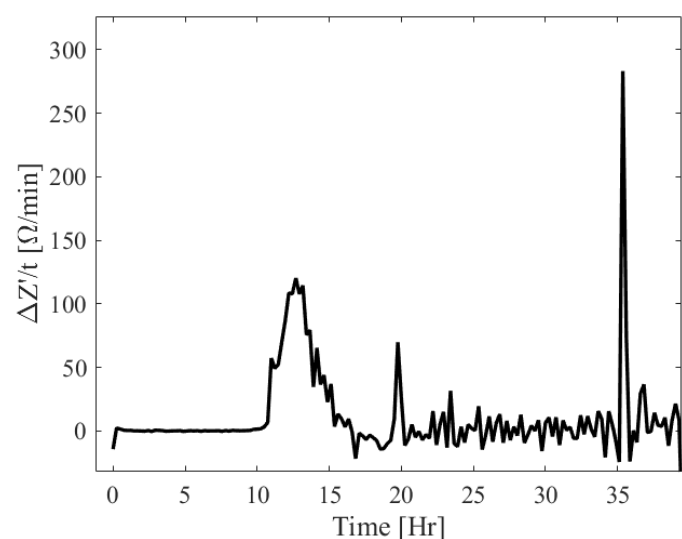
Aby uzyskać głębszy wgląd w obraz fizyczny procesów hydratacji, konieczne jest znalezienie odpowiedniego modelu matematycznego reprezentowanego przez elektryczny obwód zastępczy [EEC]. Zazwyczaj są to proste układy elektryczne zbudowane się z elementów liniowych: rezystorów, kondensatorów, cewek oraz elementów nieliniowych, których zadaniem jest przedstawienie w sposób realistyczny i możliwie prosty rzeczywistej odpowiedzi fizycznej badanej próbki. Te elementy elektryczne łączy się ze sobą szeregowo i/lub równolegle dążąc do uzyskania widma matematycznego zgodnego z widmem uzyskanym eksperymentalnie. Model EEC, który został użyty do opisanie otrzymanych wykresów Nyquista, przedstawiono jako wstawkę na rys. 12.

W przypadku zaczynu CA-H hydratyzującego przez pierwsze 15 minut najlepsze dopasowanie uzyskano stosując model EEC

acceleration and deceleration stages occur causing the course of the curve similar to a resistivity plateau. Nevertheless, from the point of view of chemistry, dissolution-precipitation reactions take place, and the phases evolve. As next stages, both deceleration and diffusion periods start once the C-A-H products layer thickness reaches a critical value. In the slow ongoing period, the R_1 values increase nearly linearly with time, because of the microstructural development, reduced water content, and the partial closure and changes in the pore structure. The diameter of the high-frequency arc continuously increases, and straight line disappears due to the final microstructure development and the ions loss in the fully hardened sample containing the crystalline hydration products both CA₁₀ and C₂AH₈ [Fig. 6].

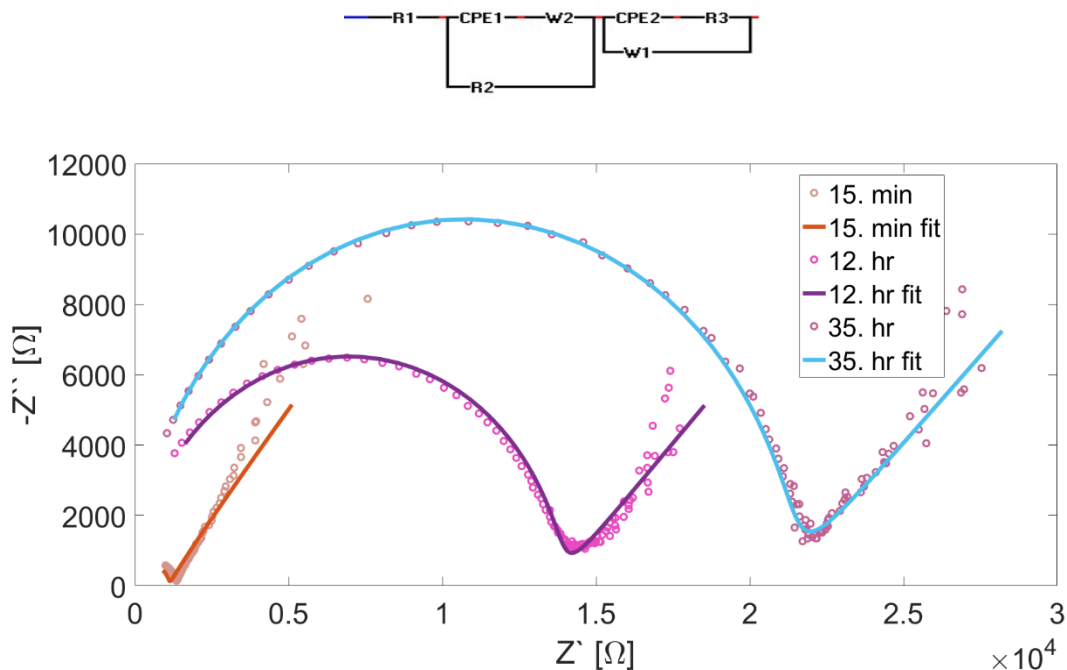
The first derivative of resistivity is described in Fig. 11. This plot shows a speed of resistance change in time. From this figure, it is visible that the resistivity differential curve has three maxima. The first maximum point is associated with the start of the acceleration stage, around 13 h. The second maximum generally appeared at the transition between stage III and IV. The end of the deceleration period can be defined as time when a sudden increase of resistivity from 22k k Ω to 25k k Ω is observed at ca. 36. h. This point is precisely associated with the presence of the last maximum of the differential curve of electrical resistivity [Fig. 9, 11].

To get deeper insights into the physics, it was necessary to establish an appropriate electrochemical model represented by the electrical equivalent circuit [EEC]. It is a simple electrical model consisting of linear resistors, capacitors, inductors and other non-linear elements, representing realistic interpretation of the observed physical behaviour of investigated sample. These electrical elements are connected in series and/or parallel. The EEC model that was used to make the fits to Nyquist plots is presented as an inset in Fig. 12.



Rys. 11. Czasowa ewolucja pierwszej pochodnej oporu elektrycznego R_1 hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w ciągu pierwszych 40 godzin od rozpoczęcia hydratacji

Fig. 11. The first derivative of R_1 versus hydration time of the CA-H cement hydrating mixture at different ages [up to 40.h]



Rys. 12. Diagramy Nyquista dla hydratyzującego cementu CA w wybranych odstępach czasu 15 minut, 12 i 35 godzin [symbolem okręgu oznaczono punkty pomiarowe, liniami natomiast dopasowany model EEC]

Fig. 12. The Nyquist diagrams of experimental [circle] and fitted results [lines] of the CA-based cement hydrating mixtures at three selected ages: 15 min, 12 h and 35 h from mixing with water

składający się z $R_1(C_1(R_2W_1))(C_2(R_3W_2))$, jak pokazano na rys. 12. Model ten, okazał się również skuteczny do śledzenia zmian właściwości fizycznych zaczynu CA-H w całym czasie pomiarowym. Interpretacja fizyczna opornika R_1 [rezystancja odsunięcia od początku układu współrzędnych] jest wciąż dyskutowana (17-19). Dotychczas, R_1 uznawano za rezystancję elektrod. Christensen i in. (17) sugeruje, że opór R_1 jest raczej związany z rezystancją części stałej zaczynu cementowego. Zhu (21) opisał ten parametr jako sumę oporów pochodzących od frakcji stałej i cieczy w zaczynie cementowym. Ostatnia teoria znajduje uzasadnienie eksperymentalne, ponieważ zaczyn CA-H wykazuje głównie ciągły wzrost wartości R_1 przez cały okres hydratacji. Zgadza się, że R_1 można uznać za całkowitą hydratujecego zaczynu, ponieważ w poprzednich badaniach autorów, zaobserwowano i omówiono podobny efekt. We wspomnianych artykułach skoncentrowano się na szczegółowym poznaniu odpowiedzi elektrycznej pochodzącej od cementów: glinowo-wapniowo-cyrkonowych, glinowo-wapniowych, glinowo-strontowych i zaczynów cementowych na bazie OPC oraz betonów ogniotrwałych (7, 8, 10, 21-22). W przyjętym modelu EEC, symbol C_1 oznacza pojemność podwójnej warstwy na styku elektroda/zaczyn cementowy, a elementy impedancji Warburga W_1 charakteryzują efekty powolnej dyfuzji jonowej na styku elektrody przy niskich częstotliwościach i W_2 dyfuzję cząstek aktywnych wewnątrz zaczynu cementowego. Rezystor R_2 wiąże się z oporem przenoszenia ładunku na styku elektroda/zaczyn cementowy (19, 21). Wraz z upływem czasu wartość parametru R_1 maleje, a jednocześnie rośnie wartość parametru R_2 , ponieważ przewodność elektryczna realizowana jest poprzez ciało stałe, a nie poprzez dyfuzję wolnych jonów w zanikającej cieczy. Pojem-

For the CA-H paste hardened for 15 min, the best EIS spectra fitting was obtained by using the EEC model consisting of $R_1(C_1(R_2W_1))(C_2(R_3W_2))$ as shown in Fig 12. This EEC model was adopted to trace the physical properties of the CA-H paste in the full range of cement hydration. The origin of the resistor R_1 [the offset resistance] is still discussed (17-19). Typically, R_1 was considered as resistance from electrodes. Christensen et al. (17) suggests that R_1 is rather bulk-related. Zhu (21) described this element as the sum of resistances related to the bulk solid and liquid in cement paste system. This theory is experimentally justified because the CA-H paste shows continuous increase in the R_1 value in the nearby total time of hydration. We agree that the R_1 can be considered as the total resistance, based on our previous investigation, where this effect was also observed. These studies were focussed on the detailed examination of the calcium zirconium aluminate cement, calcium aluminate cement, strontium aluminate cement, OPC-based cement pastes and castables (7, 8, 10, 21-22). In this EEC model, C is the double layer capacitance at the electrode/cement paste interface, Warburg impedance elements, W_1 and W_2 characterize the slow ionic diffusion effects at the electrode interface at low frequencies and diffusion of the active particles inside cement paste and R_2 is connected with the charge transfer resistance at the electrode/cement paste interface (19, 21). With increasing time, the value of parameter R_1 decreases and the value of parameter R_2 increases at the same time, because the electrical conductivity is realised through the solid state rather than through the disappearing phase reach in free ions. The capacitance of the investigated material increases with time as a result of growth the surfaces of solid.

ność C_2 badanego materiału wzrasta z czasem w wyniku wzrostu powierzchni ciała stałego.

Na rys. 13 przedstawiono wykresy Bodego na różnych etapach hydratacji próbki opisujące ewolucję modułu impedancji [amplitudy] $|Z|$ oraz fazy w funkcji logarytmu częstotliwości. Moduł impedancji $|Z|$ jest wektorem długości $|Z|$ i można go obliczyć zgodnie z równaniem 2:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad [2]$$

A faza θ jest obliczana ze wzoru:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad [3]$$

gdzie: R jest wektorem rezystancji, a X jest wektorem reaktancji. Z' określa rzeczywistą część impedancji, a reaktancję wiąże się z częścią urojoną Z'' .

Analiza porównawcza wykresów Bodego wykonana w różnych odstępach czasu, daje jasny wgląd w czasową ewolucję amplitudy i fazy w funkcji częstotliwości. Na diagramie uwidacznia się znaczący wpływ postępu hydratacji, ponieważ wartość kolejnych modułów $|Z|$ dla zaczynu cementowego CA-H stale wzrasta. Bardzo świeży zaczyn CA-H wykazuje niskie wartości $|Z|$ i pobliski obszar plateau w całym zakresie częstotliwości ze względu na obecność wolnej wody nie biorącej udziału w reakcji hydratacji w danej chwili. W miarę postępu reakcji hydratacji cementu, roztwór osiąga stan nasycenia, co znajduje odzwierciedlenie w na wykresie Bodego. Ponadto, moduły EIS zaczynu cementowego wykazują wyższą odpowiedź na niższe częstotliwości. Dla wybranych czasów hydratacji 15 min, 12 godz. i 35 godz. zaczynu cementowego CA-H, zmierzonych dla niskiej częstotliwości 120 Hz, wartości modułu impedancji wynoszą odpowiednio 8,8 k Ω , 18 k Ω i 27,51 k Ω . Gdy próbkowana częstotliwość wynosiła 1 MHz, moduły impedancji zaczynu cementowego po 15 minutach, 12 godzinach i 35 godzinach wynosiły odpowiednio 1,1 k Ω , 4 k Ω i 4,5 k Ω . Po 12 godzinach uwodnienia obserwuje się nagły skok wartości $|Z|$, co wskazuje na znaczny rozwój fazy stałej. W ciągu następnych 35 godzin utwardzania próbki wartość amplitudy $|Z|$ wzrasta wolniej. Wyraźnie sugeruje to zasadniczą zmianę w reżimie ilości wolnej wody, wskazując na zmianę szybkości pojawiania się i rozbudowy nowych ciał stałych. Wartość $|Z|$ przesuwiała się w stronę wyższych wartości w trakcie utwardzania próbki. Wraz z rozpuszczaniem cząstek cementu wzrasta stężenie jonów w zaczynie, zatem opór objętościowy powinien się zmniejszać, ale jednocześnie jony są zużywane do powstawania produktów hydratacji należących do układu C-A-H. Oznacza to, że początkowe cząstki stałe w zaczynie cementowym stopniowo kumulowały się, a produkty hydratacji stopniowo wypełniały puste przestrzenie międzyziarnowe.

Na rys. 13 przedstawiono także ewolucję kąta fazowego w funkcji logarytmu częstotliwości dla zaczynu cementowego w wybranych odstępach czasu hydratacji. W przypadku zaczynu cementowego zaraz po wymieszaniu, widmo wyraźnie pokazuje maksimum kąta fazowego w zakresie wysokich częstotliwości. Dla zaczynu

Fig. 13 presents the Bode plots with impedance modulus $|Z|$ and phase versus frequencies for hydrating sample. The impedance modulus $|Z|$ is a vector of length $|Z|$ and can be calculated according to eq. 2:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad [2]$$

And the phase θ is calculated as:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad [3]$$

where: R is resistance vector and X is the reactance vector. The Z' is referred to as the real impedance R , and the reactance is referred to Z'' .

These plots give a clear overview of the time evolution of EIS spectra and phase over the full frequency range of the apparatus. Here, the strong effect of hydration progress is clearly visible and the impedance modulus $|Z|$ of the CA-H cement paste continuously increases. The CA-H very fresh paste exhibits low values of $|Z|$ and nearby plateau region in whole frequency range due to presence of free water which is not involved in the hydration reaction. As the cement hydration reaction proceeded, the ions that were dissolved reached saturation and this fact found response. Furthermore, the EIS modulus of the cement paste show a higher response to the lower frequency. At the hydration times of 15 min, 12 h, and 35 h, measured at low frequency 120 Hz, the CA-H cement paste impedance modulus were 8.8k Ω , 18 k Ω , and 27.51 k Ω , respectively. When the applied frequency was 1 MHz, the impedance modulus of the cement paste at 15 min, 12 h, and 35 h were 1.1 k Ω , 4 k Ω , and 4.5 k Ω , respectively. After 12 h of hydration, a sudden jump in $|Z|$ value is observed for cement paste, indicating the significant development of the solid phases. During the next 35 hours of specimen hardening, the $|Z|$ value increases more slowly. It clearly suggests a substantial change in the free water regime indicating a change speed of appearing and growing of new solids. The $|Z|$ value shifted to higher values when the sample was being hardened. With the dissolution of the cement particles, the ion concentration in the paste increased, so volume resistance should decrease, but at the same time ions are consumed for the development of hydration products belonging to the C-A-H system. This means that the initial solid particles in the cement paste gradually accumulated, and hydration products gradually filled the inter-particle voids.

Fig. 13 shows the evolution of phase angle vs. frequency for hydrating cement paste at selected time. For cement paste after mixing, image clearly shows a maximum in the phase angle in the high frequency range. For cement paste hardened for 12 h and 35 h the phase angle has a wide maximum, as shown in Fig. 13. In this case, the changes are not so significant. The fresh cement paste shows the lowest phase angle, whereas the same cement paste hydrated for long time has the highest phase angle. This drop in the phase angle can be probably associated with the distribution of the pore sizes in cement paste (23).

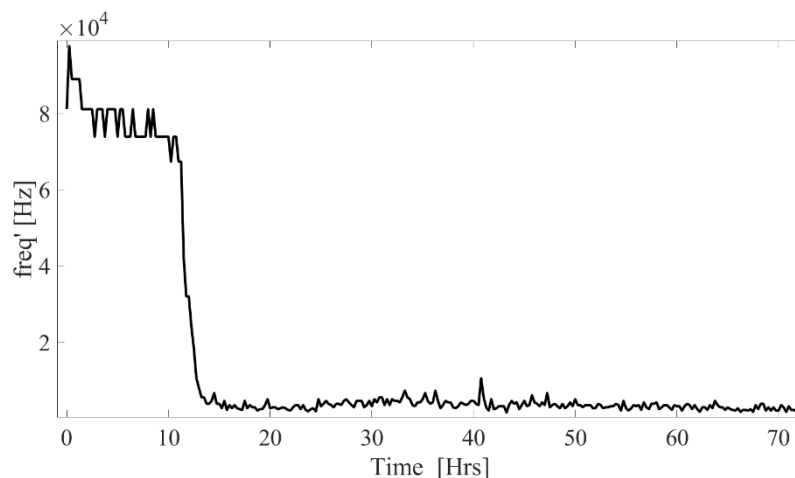
cementowego utwardzanego przez 12 i 35 godzin, kąt fazowy odznacza się szerokim maksimum, jak pokazano na rys. 13. Dla tych czasów, zmiany w odpowiedzi próbki nie są już tak znaczące. Najniższe wartości kąta fazowego wykazuje świeży zaczyn cementowy, natomiast wraz z postępem hydratacji wartość kąta fazowego stale wzrasta. Zmianę w wartości kąta fazowego można powiązać z rozkładem wielkości porów w zaczynie cementowym (23).

Zgodnie z rys. 9 rezystancja objętościowa R_1 wzrasta, ponieważ miejsce przecięcia z osią odciętych przesuwają się w sposób ciągły w stronę wyższych wartości parametru R_1 . Wzrost promienia łuków na wykresach impedancji jest skorelowany z przesunięciem punktów EIS w stronę wyższych częstotliwości. Rys. 14 przedstawia wykres zmian częstotliwości w czasie dla punktu R_1 przyporządkowanego całkowitemu oporowi elektrycznemu. Zebrane dane wyraźnie pokazują stopniową regresję tego parametru w próbce. Wraz ze wzrostem czasu utwardzania wartość częstotliwości malała. Znaczący spadek wartości jest efektem nagłego wzrostu impedancji po 12 godzinie.

3.5. Właściwości luminescencyjne cementu $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ i śledzenie procesu jego hydratacji

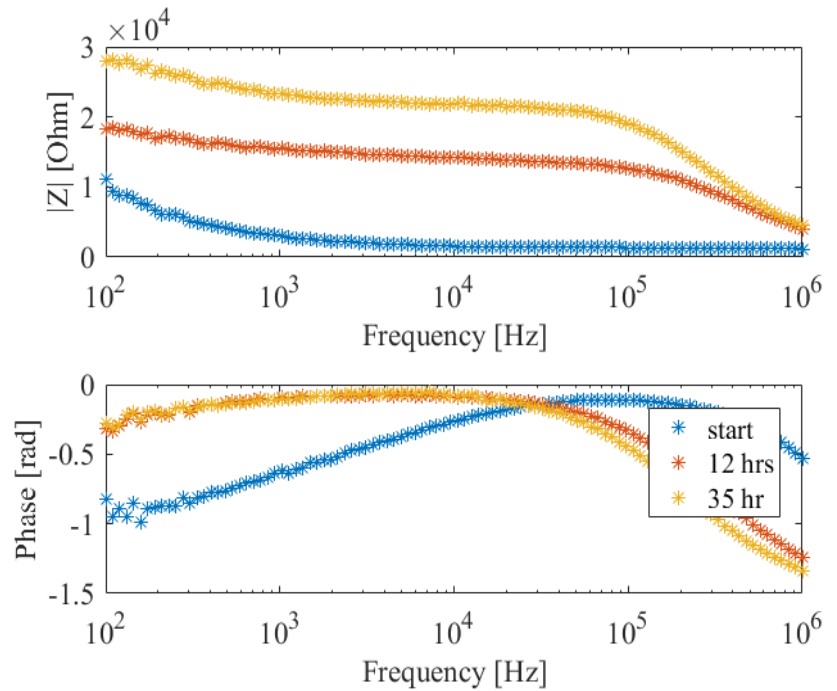
3.5.1. Właściwości luminescencyjne proszku wyjściowego CA:Sm

Widma emisyjne proszku CA:Sm wykazują charakterystyczne linie luminescencyjne w zakresie 550-710 nm [rys. 15] po wzbudzeniu światłem dla różnych długości fali. Proszek po naświetleniu światłem UV [230 nm] emituje mocne światło czerwone. Fotografii próbki CA:Sm emitującej światło przedstawiono jako wstawkę na rys. 15. Pasma emisji proszku CA:Sm wykryte przy 564 nm [żółty], 601 nm [jasnobursztynowy], 655 [czerwony] i 716 nm [ciemno-



Rys. 14. Zmiany częstotliwości parametru R_1 dla zaczynu cementowego CA-H

Fig. 14. Frequency evolution of total resistance R for CA-H cement paste



Rys. 13. Wykres Bode'ego [moduł impedancji $|Z|$ i fazy w funkcji częstotliwości dla hydratyzującego zaczynu cementowego CA-H w wybranych odstępach czasu [15 minut, 12 i 35 godzin]

Fig. 13. The Bode plot [the module of impedance $|Z|$ and the phase of impedance of versus frequency of the CA-based cement hydrating mixture at selected time [15 min, 12 and 35 h]

According to Fig. 9, the volume resistance R_1 is continuously shifted toward the higher value of impedance. The increase of semi arcs in impedance plots is associated to the shift EIS points towards higher frequencies. Fig. 14 shows the diagram of the time evolution frequency of the total electrical resistance. The data clearly shows a stepwise regression in the sample. With increasing time of curing, the value of frequency decreased. The significant drop in values is the result of sudden growth of impedance at 12 h.

3.5. Luminescent properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ cement and tracing in the hydration process

3.5.1. Luminescent properties of starting powder CA:Sm

The emission spectra of CA:Sm powder show characteristic peaks in the range of 550-710 nm [Fig. 15] after being excited with light at a different wavelength. Powder after irradiation with the UV light [230 nm] gives off strong red light. A direct view at the luminescence of CA:Sm specimen was presented as an inset in Fig. 15. Emission bands of CA:Sm powder detected at 564 nm [yellow], 601 nm [light amber], 655 [red], and 716 nm [dark red] are related to the ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{9/2}$, and ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{11/2}$ transitions, respectively (24-25). The simplified energy level scheme of Sm ions in CA matrix is shown in Fig. 15, which illustrates the luminescence process clearly. After excitation in the UV range, which are related to absorption transitions from ground ${}^6\text{H}_{5/2}$ multiplet to over ${}^4\text{D}_{7/2}$ multiplet, several intense emission

czerwony] są powiązane z następującymi przejściami ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (24-25). Uproszczony schemat poziomów energetycznych jonów Sm w matrycy CA przedstawiono na rys. 15, który w prosty sposób ilustruje proces luminescencji. Po wzbudzeniu próbki światłem z zakresu UV, następuje zjawisko absorpcji polegające na wzbudzeniu jonów Sm z pasma podstawowego multipletu ${}^6H_{5/2}$ do pasma multipletu ${}^4D_{7/2}$ i pasm wyżej położonych, w zależności od energii padającego fotonu. Po wzbudzeniu jon w krótkim czasie relaksuje, co objawia się emisją fotonów niżej energetycznych, dających efekt kilku intensywnych pasm emisyjnych w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni (26). Widmo to, ze względu na swoją złożoność, ukazuje proces wielofononowy i wielostopniowy, w którym relaksacja zachodzi wieloma drogami z udziałem różnych stopni utlenienia wewnątrz pasma wzbronionego materiału. Pasma powstają w wyniku przejścia f-f ze stanu podstawowego do różnych stanów wzbudzonych elektronu 4f w jonach Sm^{3+} . Widma emisyjne wykazują obecność dwóch przejść magnetycznych dipolowych dla przejścia wzbronionego ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, które spełniały zasady wyboru odpowiednio $\Delta J=0$ i 1. Dwa pasma ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ to przejścia elektryczne dipolowe, które odpowiadają regułom wyboru $\Delta J=2$ i 3 dla przejścia wzbronionego. Współczynnik symetrii, R, oblicza się jako proporcję pomiędzy przejściem dipola elektrycznego i dipola magnetycznego, który dostarcza informacji dotyczących środowiska wokół jonów Sm^{3+} w matrycy. Wartość współczynnika asymetrii R obliczono korzystając ze wzoru [4] (27):

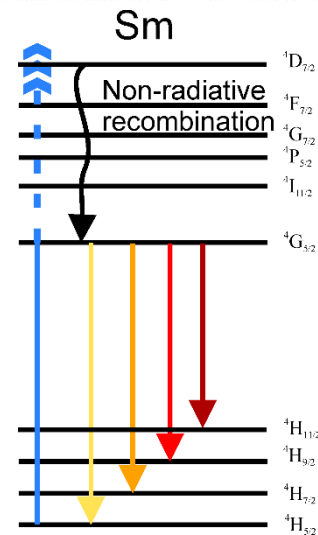
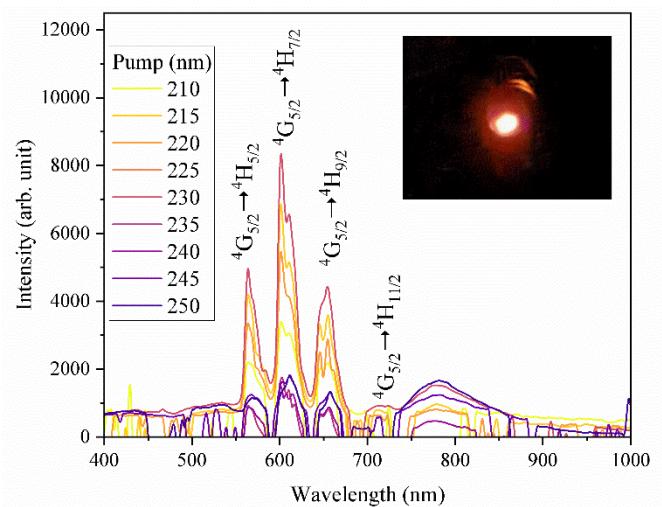
$$R = \frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})} \quad [4]$$

Przyjmuje się, że jeżeli wartość R przekracza 1, dominuje charakter asymetryczny obsadzeń jonów w matrycy. Stosunek asymetryczności dla proszku CA:Sm obliczony z równania [4] wynosi 0,86. Zatem jony Sm^{3+} preferują miejsca symetryczne, co jest zgodne z wnioskami z poprzednich badań, że jony Sm^{3+} preferują miejsca symetryczne, gdy stężenie domieszki jest mniejsze niż 1,0% (28).

Rys.16 przedstawia mapę konturową intensywności emisji luminescencji proszku CA:Sm w funkcji długości fali wzbudzenia i emisji. Widmo wzbudzenia monitorowane dla wybranej długości fali $\lambda_{em} = 608$ nm pokazano po prawej stronie rysunku. Widmo wzbudzenia jest przekrojem wzdłuż wybranej osi wzbudzenia na wykresie konturowym i jest zaznaczone czerwoną linią przy 608 nm [rys. 16]. Proszek wykazuje szerokie pasmo wzbudzenia w środkowym obszarze UV, co potwierdza przejścia indukowane przez te długości fali. Najwyższy sygnał luminescencji uzyskano po wzbudzeniu światłem o długości fali 227 nm. Intensywniejsze sygnały luminescencji obecne są również po wzbudzeniu światłem o długości fali ok. 215 i 250 nm. Z widm wzbudzenia widać, że zmiana długości fali wzbudzenia skutecznie wpływa na wydajność luminescencji proszku CA:Sm. Widma luminescencji są zgodne z widmami oczekiwanymi dla homogenicznych materiałów fosforyzujących i wskazują, że skład fazy docelowej rzeczywiście został zsyntetyzowany.

3.5.2. Śledzenie procesu hydratacji cementu CA:Sm

bands in the visible and near infra-red were detected (26). This spectrum shows a multiphonon and multidimensional process, in which relaxation takes place via many routes with the involvement of various oxidation states inside the material's band gap. The bands originate from the f-f transition from ground state to different excited states of the 4f electron in Sm^{3+} ions. The emission spectra show two magnetic dipole transitions for ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, and ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ forbidden transition, which obeyed selection rules $\Delta J=0$ and 1, respectively. Two bands ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ and ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ are electric dipole transition which corresponds to $\Delta J=2$ and 3 forbidden transition. The symmetry ratio, R is calculated as proportion between an electric dipole to magnetic dipole transition and provide the information regarding the environment around the Sm^{3+} ions in the host matrix. The value of asymmetry ratio R was calculated using the equation [4] (27):



Rys. 15. Widma emisyjne fotoluminescencji proszku CA:Sm dla różnych długości fali wzbudzenia [pump]. Wstawka: Przykładowe zdjęcie przy oświetleniu laserem UV. Uproszczony schemat poziomów energetycznych jonów Sm.

Fig. 15. Photoluminescence emission spectra of the CA:Sm powder. Inset: Sample photographs under UV laser illumination. The simplified energy level scheme of Sm ions.

W celu monitorowania zmian widm luminescencji zaczynu cementowego CA:Sm-H monitorowano zależność intensywności pasma ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ w funkcji czasu. W skrócie, proszek zmieszano z wodą destylowaną, a następnie szklaną ampulkę napełniono zaczynem CA:Sm-H i umieszczono w uchwycie układu optycznego. Widma luminescencyjne rejestrowano przez 100 ns z krokiem 1 min. Analiza porównawcza sygnału luminescencji proszku natychmiast po zmieszaniu z wodą i po 120 minutach hydratacji wykazała, że na skutek zwilżenia proszku wodą następuje spadek intensywności luminescencji w czasie. Znacząca utrata intensywności luminescencji w ciągu pierwszej godziny jest efektem rozpuszczania się ziaren cementu, a tym samym zmiany otoczenia chemicznego jonów Sm^{3+} . Jest to zgodne z badaniami mikrokalorymetrycznymi i TR-EIS, ponieważ jony opuszczają cząstki proszku i wzbogacają roztwór porowy zaczynu cementowego [rys. 1, 5, 7]. Długoczasowe badania techniką spektroskopii fotoluminescencyjnej wskazują, że intensywność luminescencji maleje na skutek zachodzenia szeregu reakcji chemicznych w hydratyzującym zaczynie cementowym oraz konsumpcji określonej ilości wody w ciągu pierwszych 24 godzin. A począwszy od ok. 48. godziny intensywność luminescencji jest prawie stała ze względu na występowanie okresu kontrolowanego przez dyfuzję [etap V, rys. 5]. Zauważona korelacja pomiędzy początkową reaktywnością chemiczną cząstek a stopniem zaniku intensywności luminescencji w początkowej fazie wskazuje, że zmianę tą można wykorzystać jako oczywistą cechę jakościową do śledzenia procesu hydratacji. Za nową metodyką pomiarową przemawia fakt, że spadek luminescencji związany jest z ilością jonów Sm^{3+} znajdujących się w bliskim kontakcie z wodą, jednakże proces wygaszania [quenching] przez wodę jest nieliniowy. Należy jednak nadmienić, że efekt wygaszenia może wystąpić także w wyniku niepromienistego transferu energii, wzajemnej wymiany energii między cząstkami lub ponownej absorpcji promieniowania i innych zjawisk. Dodatkowo zjawiska kwantowe związane są z kinetyką rozpuszczania wyjściowych ziaren cementu zależną od wielkości cząstek i powierzchni proszku. Możliwe zaburzenia pomiarowe widm luminescencji mogą być związane z niewielkimi zmianami ilości Sm^{3+} w cząstkach cementu na skutek małego udziału. Na luminescencję może mieć również wpływ powierzchnia właściwa cementu, początkowo powstałe produkty hydratacji, jednorodność procesu rozpuszczania/wytrącania, mikrostruktura i porowatość zaczynu cementowego.

Dokładną barwę emisyjną próbki CA:Sm-H obliczono za pomocą diagramu chromatyczności CIE 1931, jak pokazano na rys. 19. Współrzędne chromatyczności dojrzewającego zaczynu cementowego po wzbudzeniu światłem o długości fali 227 nm pokazują, że barwa emisyjna leży w obszarze czerwieni. Z biegiem czasu hydratacji, punkty przesuwają się w kierunku barwy białej.

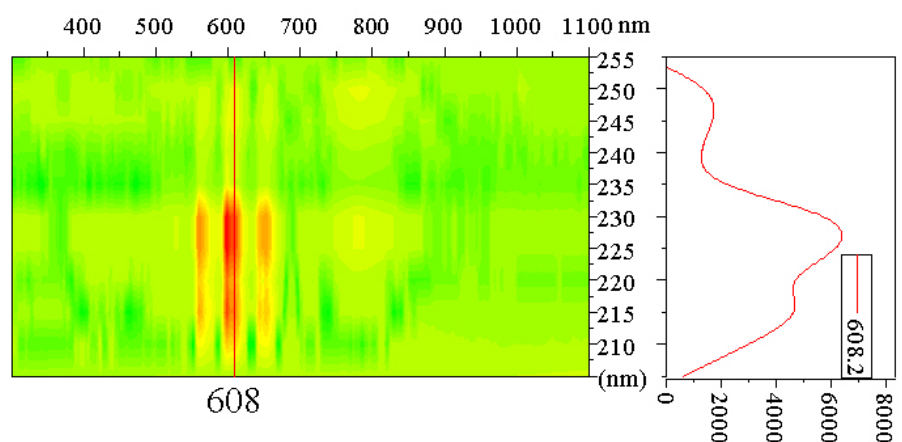
$$R = \frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})} \quad [4]$$

If, the value of R exceeds 1, the asymmetric nature dominates. The asymmetric ratio for the CA:Sm powder calculated from the Eq. [4] is 0.86. So, Sm^{3+} ions prefer symmetric sites, which is consistent with the conclusions of previous research that Sm^{3+} ions prefer symmetric sites when the doping concentration is below 1.0% (28).

Figure 16 shows a contour map of the luminescence emission intensity in the CA:Sm powder as a function of excitation and emission wavelength. The excitation spectrum monitored at $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$ is shown on the right side of the figure. The excitation spectrum is the cross-section along the selected excitation axis on the contour plot and it is marked as the red line at 608 nm [Fig. 16]. The powder exhibits a broad excitation band in the middle-UV region which confirms transitions induced by different transitions bands. The highest luminescence signal was obtained directly after excitation by ca. 227 nm. The excitation spectra exhibited also a strong shoulder at ca. 215 and 250 nm. From the excitation spectra it is evident that the change of excitation wavelength efficiently affects the luminescence efficiency of the CA:Sm powder. The luminescence spectra are consistent with those expected for phosphor and indicated that the target phase composition was indeed synthesized.

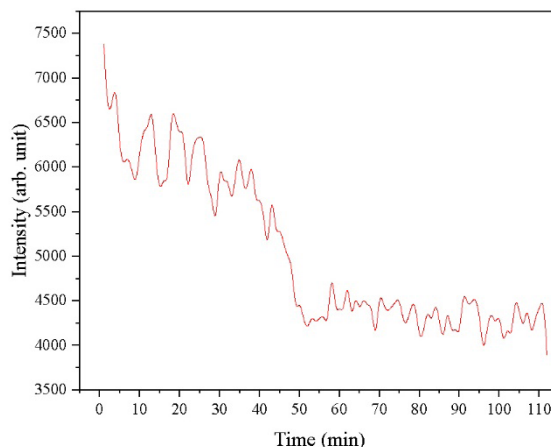
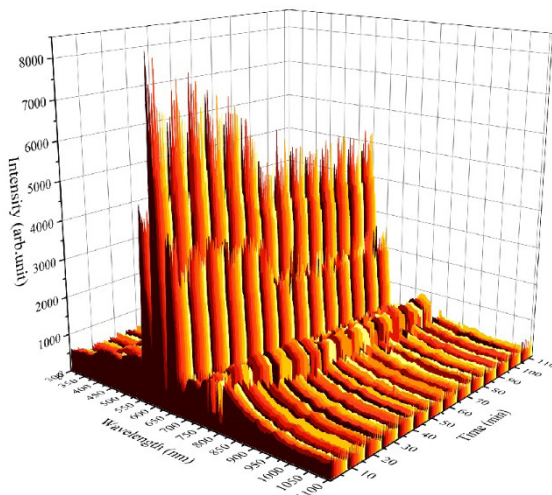
3.5.2. Tracing in the hydration process of the CA:Sm cement

The time-dependence of the intensity of ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ band was registered to monitor the kinetics of changes in the luminescence spectra of the CA:Sm-H cement paste. Briefly, the powder was mixed with distilled water and then the glass ampoule was filled with the CA:Sm-H paste and placed in the holder. The spectra were recorded for 100 ns with 1 min step. The comparison of the luminescence signal just after mixing with water and after 120 min displayed that the contact with water led to a time-dependent



Rys. 16. Wykres konturowy intensywności fotoemisji w CA:Sm w funkcji długości fali wzbudzenia i emisji [po lewej]. Widma wzbudzenia dla długość fali emisji $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$.

Fig. 16. Contour plot of photoemission intensity in the CA:Sm as a function of excitation and emission wavelength [Left]. Excitation spectra monitoring the emission wavelength $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$.



Rys. 17. Widma emisji fotoluminescencji zaczynu cementowego CA:Sm-H podczas pierwszych 2 godzin okresu hydratacji. Wykres przedstawia intensywność luminescencji głównego przejścia ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ w funkcji czasu. Rysunek po prawej stronie przedstawia zależność maksymalnego natężenia luminescencji dla tego przejścia w funkcji czasu.

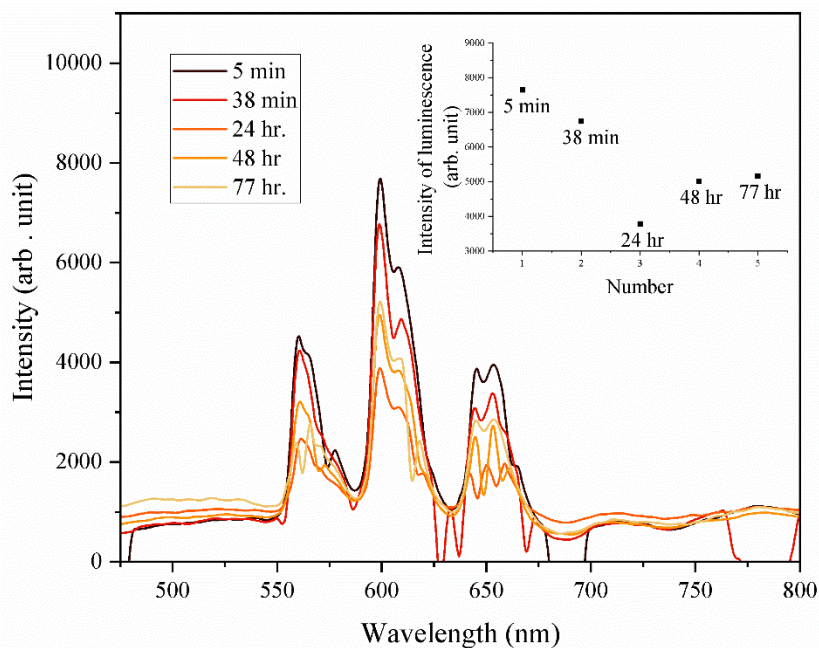
Fig. 17. Photoluminescence emission spectra of the CA:Sm-H cement paste during the first 2 h of hydration period. The intensity of luminescence of the main peak ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ versus hydration time of the CA:Sm-H cement paste. The figure on the right side shows the dependence of the maximum intensity of the main peak versus time.

4. Wnioski

Klinkiery cementowe z monoglinianu wapnia zarówno wyjściowy jak i zawierające jony Sm, pomyślnie zsyntetyzowano w drodze reakcji w fazie stałej w atmosferze utleniającej, a następnie zbadano je za pomocą metod XRD, SEM-EDS, SLS oraz czasowo rozdzielczej fotoluminescencji i techniki wzbudzenia-emisji. Badania XRD potwierdzają utworzenie w obu próbkach fazy jednoskośnej $CaAl_2O_4$. Obydwa klinkiery wykazują podobną mikrostrukturę, co udowodniono metodą SEM-EDS.

Zachowanie hydratacyjne cementów CA i CA:Sm badano za pomocą mikrokalorimetrii, TR-EIS i spektroskopii luminescencyjnej. Stwierdzono i potwierdzono korelację pomiędzy ciepłem powstającym w wyniku wczesnej hydratacji $CaAl_2O_4$, a oporem elektrycznym hydratujującego zaczynu cementowego. W oparciu o krzywą szybkości wydzielania ciepła hydratacji, charakterystykę składu fazowego, oraz nowe wyniki uzyskane zarówno z analizy TR-EIS, jak i metody luminescencji, możemy precyzyjnie monitorować ewolucję fazową świeżego zaczynu cementowego w czasie rzeczywistym. Na podstawie wyników badań TR-EIS i XRD można bardzo precyzyjnie określić początek zarodkowania i wzrostu nowych faz stałych. Dodatkowo informacje o kinetyce reakcji można uzyskać z analizy serii wykresów elektrycznych [wykresy Nyquista, kąta fazowego Bodego i ewolucji częstotliwości całkowitego oporu]. Do uzyskania emisji luminescencji z proszku domieszkowanego Sm^{3+} z powodzeniem zastosowano przestrajalne źródło światła w zakresie głębokiego UV. Zarówno proszek CA:Sm, jak i zaczyn cementowy CA:Sm-H

decrease in intensity. This significant loss of intensity in the first hour is strongly related to the dissolution-related nature of the cement paste. The microcalorimetric and TR-EIS studies confirmed a gradual increase of ions conductivity observed during initial step, confirming that the ions leave the particles of powder and enrich the pore solution of the cement paste [Figs. 1,5,7]. The luminescence intensity decreases due to a series of chemical reactions that



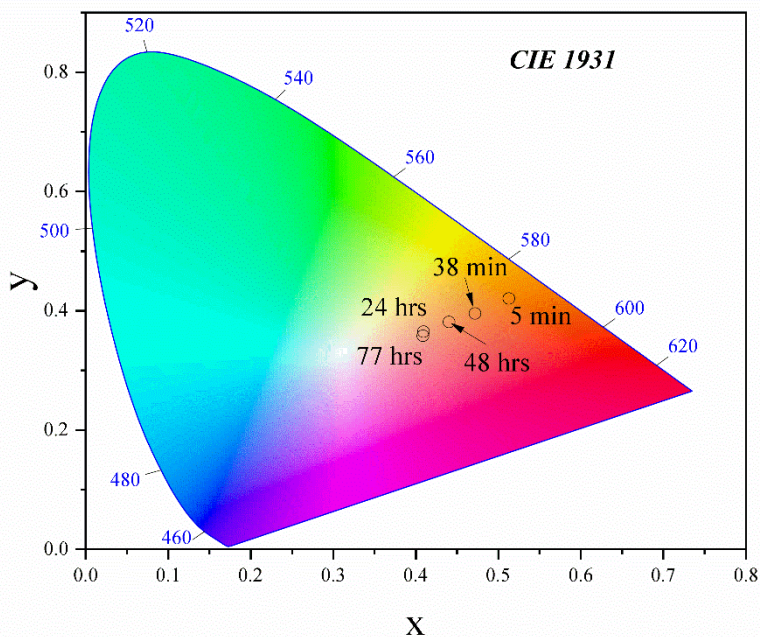
Rys. 18. Widma emisji fotoluminescencji zaczynu cementowego CA:Sm-H w ciągu pierwszych 77 h okresu hydratacji. Wstawka: ewolucja intensywności luminescencji głównego przejścia ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ w funkcji czasu hydratacji.

Fig. 18. Photoluminescence emission spectra of the CA:Sm-H cement paste during the first 77 h of hydration period. Inset the evolution of intensity of luminescence of the main peak ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ versus hydration time of the CA:Sm-H cement paste.

wykazują dwa magnetyczne i dwa elektryczne przejścia dipolowe z maksymalnym pasmem intensywności przy ok. 610 nm. Symetrię lokalnego środowiska dla Sm^{3+} potwierdza wartość współczynnika asymetrii R. Według diagramu chromatyczności CIE, w momencie wystąpienia uwodnienia, barwa zmienia się na białą. Ze względu na wysoką absorpcję jonów Sm^{3+} w świetle UV w obszarze widzialnym, jony Sm^{3+} można wykorzystać jako skuteczne markery do śledzenia kinetyki procesów hydratacji materiałów wiążących. Zastosowane w tej pracy techniki można z powodzeniem zastosować do śledzenia procesów wiązania i twardnienia innych materiałów wiążących, takich jak cement portlandzki i kompozyty z niego wykonane, spoiw niehydraulicznych, takich jak wapno budowlane, spoiwa gipsowe, cementy wiertnicze, cementy wapniowo-siarczanoglinianowe, spoiwa aktywowane alkalicznie, geopolimery, niskoemisyjne spoiwa specjalne, spoiwa zawierające różne odpady i produkty uboczne oraz spoiwa drogowe.

Literatura/ References

1. K.L. Scrivener, J.-L. Cabiron, R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cem. Concr. Res.* **29**(8), 1215-1223 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00103-9)
2. M.P. Adams, J.H. Ideker, Influence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete. *Cem. Concr. Res.* **100**, 284-29 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.007>
3. K. Warmuz, K. Ziewiec, D. Madej, Thermomechanical evaluation and thermodynamic simulation via FactSage of NCCs and ULCCs with different MgO content. *J. Eur. Ceram. Soc.* **44**(2), 1239-1255 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.036>
4. A. Koehler, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, Phase changes during the drying of calcium aluminate cement bond castables - the influence of curing and drying conditions. *Cement* **7**, 100020 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cement.2021.100020>
5. A. Gulec, Investigation of the effect of different curing conditions on the mechanical performance of calcium aluminate cement concrete at elevated temperatures. *Constr. Build. Mater.* **409**, 133920 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133920>
6. A. Koehler, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, How C_{12}A_7 influences the early hydration of calcium aluminate cement at different temperatures, *Cem. Concr. Res.* **162**, 106972 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106972>
7. D. Madej, A. Kruk, Tracing the early and long-term hydration of fast setting cementitious material ($\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$) and calcium aluminate cement (CAC) pastes by means of electrochemical impedance spectroscopy and other methods, *Constr. Build. Mater.* **164**, 94-102 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.208>
8. D. Madej, K. Sieroń, A. Kruk, Synthesis and performance of aluminous cements containing zirconium and strontium as alternatives to the calcium aluminate cements designed for the production of high performance refractories, *Cem. Concr. Compos.* **130**, 104518 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104518>
9. E. Litwinek, D. Madej, Structure, microstructure and thermal stability characterizations of C_3AH_6 synthesized from different precursors through



Rys. 19. Diagram przestrzeni barw CIE 1931 przedstawiający ewolucję emisji PL z zaczynu cementowego CA:Sm-H.

Fig. 19. CIE 1931 color space chromaticity diagram showing the evolution of PL emission from the CA:Sm-H cement paste.

occurs when water and hydraulic cement come in contact and a specific amount of water is consumed during the first 24h. Starting from ca. 48. h, the luminescence intensity is nearly constant due to the slow ongoing period, where diffusion-controlled reactions occur. The found correlation between initial particle intensity and the extent of its luminescence loss during initial stage, suggest that the luminescence change can be used as an obvious qualitative feature to trace the hydration process. Firstly, the decrease of the luminescence is related to the amount of Sm^{3+} ions in close contact with water, nevertheless quenching involve by water is nonlinear. The quenching effect may occur due to the non-radiative energy transfers, exchange interaction or radiation re-absorption and others. The second reason is related to the kinetic of dissolution dependent on the particle size and surface of powder. Possible perturbations of the luminescence spectra may be related to the slight variation in the amount of Sm^{3+} in cement particles due to low doping percentage. The luminescence can also be affected by the specific surface area of cement, products of hydration initially formed, homogeneity in dissolution/precipitation process, microstructure and porosity of the cement paste.

The precise emission colour for the CA:Sm-H specimen was calculated by CIE 1931 chromaticity diagram as shown in Fig. 19. The chromaticity coordinates for aged cement paste under an excitation of 227 nm show that the emission color is placed in the red area. The points are shifted into the white color with time.

4. Conclusions

Sm-containing and Sm-free calcium monoaluminate cement clinkers were successfully synthesized by a solid-state reaction

hydration, *J. Therm. Anal. Calorim.* **139**, 1693-1706 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08656-0>

10. A. Kruk, D. Madej, A new approach to time-resolved electrochemical impedance spectroscopy using the Impedance Camera to track fast hydration processes in cement-based materials, *Measurement* **205**, 112199 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.112199>

11. K. Burek, J. Dengler, F. Emmerling, I. Feldmann, M.U. Kumke, J. Stroh, Lanthanide luminescence revealing the phase composition in hydrating cementitious systems, *Chemistry Open* **8(12)**, 1441-1452 (2019). <https://doi.org/10.1002/open.201900249>

12. I. Poiteau, B. Piriou, M. Fedoroff, M.-G. Barthes, N. Marmier, F. Fromage, Sorption mechanisms of Eu^{3+} on CSH phases of hydrated cements, *J. Colloid Interface Sci.* **236(2)**, 252-259 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7411>

13. K. Burek, F. Krause, M. Schwotzer, A. Nefedov, J. Süßmuth, T. Hautitz, M.U. Kumke, P. Thissen, Hydrophobic properties of calcium-silicate hydrates doped with rare-earth elements, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6(11)**, 14669-14678 (2018). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03244>

14. V. dos Santos, G.H.D. Tonoli, G. Mármol, M. Frías, H. Savastano Jr., Monitoring the dynamics of Portland cement hydration through photoluminescence and other correlated spectroscopy techniques, *Constr. Build. Mater.* **252**, (2020) 119073. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119073>

15. L. Wu, M. Ji, H. Wang, Y. Kong, Y. Zhang, Site occupancy and photoluminescence of Sm^{3+} in $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3\text{:Sm}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater. Express* **4(8)**, 1535-1544 (2014). <https://doi.org/10.1364/OME.4.001535>

16. T. Matusinović, J. Šipušić, N. Vrbos, Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes, *Cem. Concr. Res.* **33(11)**, 1801-1806 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00201-1)

17. B. J. Christensen, T. O. Mason, H. M. Jennings, Influence of silica fume on the early hydration of Portland cements using impedance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* **75(4)**, 939-945 (1992). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04163.x>

18. P. Gu, Z. Xu, P. Xie, J. J. Beaudoin, Application of A.C. impedance techniques in studies of porous cementitious materials: I. influence of solid phase and pore solution on high frequency resistance, *Cem. Concr. Res.* **23(4)**, 531-540 (1993). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90003-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90003-R)

19. P. Gu, P. Xie, J. J. Beaudoin, R. Brousseau, A.C. impedance spectroscopy: I. a new equivalent circuit model for hydrated Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.* **22(5)**, 833-840 (1992). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90107-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90107-7)

20. Y. Zhu, H. Zhang, Z. Zhang, Y. Yao, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of hydration process and drying shrinkage for cement paste with W/C of 0.25 affected by high range water reducer, *Constr. Build. Mater.* **131**, 536-541 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.099>

21. D. Madej, A. Kruk, Monitoring hydration of Sr-doped calcium zirconium aluminate ($\text{Ca,Sr}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$) cement via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and supported techniques, *Constr. Build. Mater.* **206**, 307-320 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.073>

22. D. Madej, A new implementation of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and other methods to monitor the progress of hydration of strontium monoaluminate (SrAl_2O_4) cement, *J. Therm. Anal. Calorim.* **139**, 17-28 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08423-1>

23. A. Husain, K. Kupwade-Patil, A. F. Al-Aibani, M.F. Abdulsalam, In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration, *Constr. Build. Mater.* **133**, 107-117 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.054>

in an oxidizing atmosphere and investigated by XRD, SEM-EDS, SLS and the time-resolved luminescence and excitation-emission matrix. XRD studies confirm the formation of monoclinic phase of CaAl_2O_4 in both samples. Both clinkers exhibit similar microstructures, as it was proved by SEM-EDS.

Hydration behaviour of CA and CA:Sm cements were studied by microcalorimetry, TR-EIS and luminescence spectroscopy. The correlation between the heat generated from the early hydration of CaAl_2O_4 and the electrical resistivity of hydrating cement paste was found. Based on the heat rate curve, phase composition characterization, new indications generated from both TR-EIS analysis and luminescence method, we can precisely monitor the phase evolution of fresh cement paste in real-time. Based on the TR-EIS and XRD, the beginning of nucleation and growth of new solid phases can be very precisely determined. Additionally, kinetic information can be obtained through a series of plots [Nyquist, Bode phase angle, and frequency evolution of total resistance plots]. A tunable deep UV light source was successfully used to obtain a wide-range red emission from Sm^{3+} -doped powder. Both the CA:Sm powder and the CA:Sm-H cement paste show two magnetic and two electric dipole transitions with maximum intensity band at ca. 610 nm. The symmetry of the local environment for Sm^{3+} is confirmed by the value of the asymmetry ratio R. According to CIE chromaticity diagram, the color is changes into white color when the hydration occurred. Because of the high absorption response of Sm^{3+} ions under UV light to the visible region, Sm^{3+} ions can be used as effective markers to trace the kinetic of hydration processes of binding materials. The implemented techniques in this work can be successfully used for tracking hydration and hardening processes in other binding materials like OPC, OPC-based concretes, non-hydraulic binders such as building lime, gypsum binders, oil-well cements, calcium sulphoaluminate cements, alkali-activated binders, geopolymers, low-emission special binders, binders incorporating various wastes and by-products and road binders.

Acknowledgements

This project was financed by the National Science Centre, Poland, project number 2017/26/D/ST8/00012.

This work was supported by the statutory funds of the Faculty of Material Science and Ceramics, AGH University of Krakow, Poland with the Agreement no. 16.16.160.557.

This work was also supported by the statutory funds of the University of the National Education Commission, Krakow with the Agreement no. DNa.711.169.2023.PBU.

“Innovative research and scientific platform for a new class of nanocomposites”, financed by the Ministry of Education and Science, contract number 7216/IA/SP/2021.

24. A. Kruk, K. Ziewiec, Preparation, characterization and magneto-optical properties of Sm-doped Y_2O_3 polycrystalline material, *Micromachines* **13(12)**, 2254 (2022). <https://doi.org/10.3390/mi13122254>
25. A. Kruk, Impact of Sm ions on microstructure and magneto-optical effects of Y_2O_3 ceramics obtained by arc plasma melting, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2407**, 012009 (2022). DOI 10.1088/1742-6596/2407/1/012009
26. H.M. Ha, T.T.Q. Hoa, L.V. Vu, N.N. Long, Photoluminescence and energy transfer between Sm^{3+} ions in LaF_3 nanocrystals prepared by hydrothermal method, *Int. J. Mater. Sci. Appl.* **5(6)**, 284-289 (2016). DOI: 10.11648/j.ijmsa.20160506.18
27. M.G. Ha, J.-S. Jeong, K.-R. Han, Y. Kim, H.-S. Yang, E.D. Jeong, K.S. Hong, Characterizations and optical properties of Sm^{3+} -doped Sr_2SiO_4 phosphors, *Ceram. Int.* **38(7)**, 5521-5526 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.067>
28. Z. Fan, Z. Ye, Y. Qie, Y. Liu, H. Yang, Photoluminescence and photocatalytic hydrogen evolution properties of orange-red emitting $AlN:Sm^{3+}$. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30**, 20109-20118 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02385-8>

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.