As a response to a reader's query, secret IDs of the tags in a closed state are broadcasted as specific cipher-vectors.

The cipher-vectors have the following form:

S = R | (DynamicHash(R,K) xor (ID | StaticHash(ID)))

where

R – random 32-bit vector generated by a tag "on-the-run";

K – a tag's unique 32-bit secret key, that is written to the tag's ROM during manufacture;

ID – a unique 96-bit identification number of a tag, that if written to its ROM during manufacture;

DynamicHash(R, K) – 128-разрядный результат вычисления некоторой хеш-функции от R и K(вычисляется «на лету» в процессе антиколлизии);

DynamicHash(R, K) – 128 bit result of some hash function calculation that takes R and K as arguments. The function is calculated "on-the-run" bit-by-bit during anti-collision.

StaticHash(ID) – 32-bit result of a particular hash-function calculation that takes ID as an argument. The function is calculated during the manufacture and the result is written to the tag's ROM as it is done with ID;

| - concatenation of vectors;

xor – bit-by-bit XOR.

Assume that a legal reader will be "aware" of DynamicHash and StaticHash forms. The reader's memory will contain a list of secret keys {K1,…,Kn} of the supported tags' group, or the reader will have an access to a database containing this list.

On reception of S a reader shell:

1) separate R and DS = (DynamicHash(R,K) xor (ID | StaticHash(ID)));

2) start sweeping all known tags' keys Ki and evaluating Dyni = DynamicHash(R,Ki);

3) during one sweep Dyni and DS shall be XORed (Stati = Dyni xor DS);

4) the Stati shall be split into IDi and StHshi;

5) the keys search shell stop as soon as the following identity becomes true:

- StHshi = StaticHash(IDi),

- thereafter IDi will represent a unique identifier of the tag that has sent the S sequence.

Hence it is clear that an ID of a tag can still be obtained by searching (this process can be quickened in the case that an adversary knows some bits of the needed ID), however this may take several minutes, which is unacceptable in the case of on-the-run analysis (for example when tags of passing by people are scanned). Besides, if K is "lengthened", every additional bit will lead to doubling the search time.

The model given represents a new, more secure under conditions of harsh radio-tag resource restrictions, alternative of RFID system description. It enables a virtual testing of the system given and, after appliance of some modifications, can be implemented in complete devices.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ВЯЖУЩИХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ВАРИАНТ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Оголь В.Г., Кулебакин В.Г.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Энергетика – область промышленности, объекты которой эксплуатируются в диапазоне от отрицательных температур (плотины гидроэлектростанций зимой) до достигающих 1273 К (обмуровка деталей котлов на ТЭС). Из этого вытекает и многообразие используемых в ней строительных материалов и изделий, в том числе, тепло- и гидроизоляционных, бетонов и наполнителей в их составах, вяжущих и т.п. На примере приводимого ниже перечня марок бетонов это очень очевидно: атмосферостойкий, гидротехнический, цементобетон, цементоизвестковый, полимерный, полимерно-цементный, известково - шлаковый, гипсовый, конструктивно - теплоизоляционный, шлакобетон, вермикулитобетон, кварцмулитовый, жаростойкий, в т.ч. огнеупорный, жароупорный, бетоношамот. Жаропрочные бетоны, применяемые например, для газотурбинных установок, должны сохранять высокую длительную прочность (от 100 до 200 МПа) при температурах около 1200 К.

Приведенное перечисление бетонов далеко неполное. Если гидротехнические сооружения типа плотин, построенных 50-100 лет назад, постепенно выходят из строя из-за сезонных, суточных перепадов температур, давления, влажности, постоянного контакта с водой, как в виде жидкости, так и льда, кислотных дождей и т.п., то футеровка (обмуровка) защищаемых участков тепловых агрегатов – из-за усталости теплоизоляции, неоптимальности её рецептуры и, в частности, связующих в её составе.

В связи с этим повышение сроков службы указанных объектов, эффективное «залечивание» поверхностных слоёв инъецированием гидропроникающей изоляции в случае, например, плотин, (принципиальная возможность чего показана и нами [1]), разработка эффективных способов уплотнения смесей для получения целевых продуктов, новых рецептур теплоизоляционных материалов и модифицирование существующих для тепловых агрегатов является задачей чрезвычайной важности. Некоторые способы ее решения известны: подбор фракционного состава компонентов бетонов, неформованных огнеупорных смесей и т.п. по так называемым идеальным кривым распределения для получения наиболее плотной упаковки, укладка материалов методом зонного нагнетания, получение особо плотных изделий формованием и спеканием при введении в них TiO_2 (при этом резко уплотняется обожженная массв) и др.

Предлагаемое нами решение по достижению более высокого уровня технологии подготовки связующих и отдельных компонентов, входящих в их состав, состоит в применении механохимической активации (МА) как отдельных компонентов, так и смесей вя-

жущих и огнеупорных материалов, для повышения их качества и увеличения сроков службы.

Объекты исследований, методы анализов и активирующие устройства.

Объектами наших исследований являлись вяжущие - известь, гипс, а также минералы и горные породы - диопсид, магнезит, вермикулит, форстерит, базальт.

РФА проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» на Cu-излучении со скоростью движения диаграммной ленты 800 мм/ч или 2 град/мин при напряжении 31 кВ и силе тока – 31 мА. Межплоскостные расстояния (*d*) рассчитывали по [2], а расшифровку рентгенограмм (дифрактограмм) выполняли с применением американской картотеки ASTM [3]. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы выполняли на венгерском дериватографе фирмы «МОМ» марки «Q-1000» в статической атмосфере воздуха со скоростью нагревания 10^0/мин. Навески образцов массой 100 мг обжигали в платиновых тиглях.

МА исследованных материалов выполняли в мельницах: центробежно-планетарной периодического действия (в дальнейшем «М-3») [4], вибрационной [5] и винтовой [6]. Названные устройства существенно отличаются по эффективности воздействия на обрабатываемые материалы от традиционной шаровой мельницы (ее энергонапряженность независимо от размеров и производительности не может превышать 1 *g*, т.е. той энергии, которая выделяется при падении тела с высоты 9,8 м) и заслуживают внимания с точки зрения их более широкого использования при выполнении как экспериментальных, так и прикладных работ.

М-3 - высокоэнергонапряженный аппарат, 2 или 3 барабана которого связаны между собой водилом. Каждый барабан вращается вокруг собственной оси, а их система – в противоположное направлении. Активируемый материал находится под действием значительных центробежных сил (*50 g*). Примененная нами мельница имеет два барабана (емкость каждого 600 $см^3$), количество оборотов системы 425, а барабанов – по 1000 об/мин, мощность электрического двигателя 2,8 кВт.

Вибрационная мельница также может быть использована для МА. Рабочие барабаны (камеры) ее выполняют из малоуглеродистой, высокоуглеродистой и нержавеющей сталей, титана или специальной керамики.

Нами в качестве мелющих тел в этом аппарате применены стальные стержни общей массой около 14 кг. Лабораторные мельницы этого типа легко масштабируются – промышленные варианты их имеют объем рабочей камеры от 200 до 400 л и более и способны перерабатывать тонны и десятки тонн материалов в течение часа.

Оригинальность конструкции винтовой мельницы в том, что ее рабочим органом является пружина, навитая из холоднотянутой стали. Зафиксированная одним концом на валу электродвигателя, в изогнутом положении в рабочей камере, она вращается с регулируемой скоростью до 3000 об./мин. Материал активируется в межвитковых пространствах рабочего органа. Лабораторные модели таких аппаратов, также как и предыдущие, легко масштабируются.

Результаты и обсуждение.

Повышение скорости процесса карбонизации извести за счет МА. Известно, что при карбонизации имеет место поглощение материалом CO_2 с образованием новых химических соединений. Вследствие этого в изделии, например содержащем известь, образуется $CaCO_3$, цементирующий зерна заполнителя. В условиях длительного хранения гидрат кальция $Ca(OH)_2$ за счет взаимодействия с CO_2 постепенно возвращается в карбонатную форму и по своим свойствам становится похожим на природный известняк [7].

Наиболее интенсивная линия на дифрактограмме исследованной нами извести с *d*=0,261 нм; близка линии ее эталона по ASTM, 4-733. Присутствие на ней рефлексов с *d*=0,239; 0,276 нм говорит о содержании в пробе непогасившегося при получении извести CaO (ASTM, 4-777). МА $Ca(OH)_2$ в сухом режиме в вибромельнице в течение всего 5 мин приводит к резкому изменению дифракционной картины. Наряду с заметным уменьшением интенсивности ее линии на дифрактограмме (*d*=0,261нм) появляется относящаяся к $CaCO_3$ (*d*=0,302 нм), которая по интенсивности превосходит основной рефлекс извести с *d*=0,261 нм, что связано с активным протеканием в барабане мельницы реакции взаимодействия извести с CO_2 содержащимся в воздухе по уравнению:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Продолжение обработки извести в вибромельнице в интервале 5-10 мин уже не приводит к существенному изменению дифракционной картины, что говорит о том, что реакция ее карбонизации почти полностью прошла в первый период ее МА, т.е. в интервале до 5 мин.

Получение гипсолитовых плиток с применением активированных гипсов и отработанного цеолита КА-3М. В качестве вяжущих использовали красноярский гипс марки Г-4 и фосфогипс Воскресенского завода минеральных удобрений. Исследовали влияние МА гипсов и добавок к ним *КА-3М* на технологические свойства. Для оценки последних изготавливали балочки и декоративные безобжиговые плитки как из чистых гипсов, так и из их смесей с *КА-3М* в различных пропорциях: гипс + *КА-3М* (25-50%); фосфогипс + *КА-3М* (25-50%). Пробы гипса и фосфогипса высушивали в течение 1 ч при температуре 323-328 К. Нормальная густота теста для исходных гипса и фосфогипса составила 56, а для активированных 60%. Сроки схватывания устанавливали на приборе Вика. Для исходных проб его начало составляло 9, окончание – 12 мин, для активированных - соответственно 6 и 8 мин.

Для выявления предела прочности гипса и фосфогипса при изгибе и сжатии подготовленное тесто нормальной густоты заливали в металлические формы. Через 2 ч, считая с момента его затворения, образцы-балочки испытывали на изгиб на машине МИИ-100. Для определения предела прочности при сжатии использовали 10-тонный гидравлический пресс. Результаты показали, что прочность на изгиб образцов на основе исходных гипса и фосфогипса

составила 2,8, а активированных – 3,2 МПа; на сжатие – соответственно 4,8 и 5,7 МПа. Таким образом, активация гипса и фосфогипса позволяет повысить их марку с Г-4 до Г-5 [8]

То, что МА гипсов повышает их реакционную способность, было использовано для определения возможности получения безобжиговых плиток по литьевой технологии на основе смесей, в состав которых вводили цеолит *КА-3М* с целью его утилизации и экономии гипсовых вяжущих. Изготовленные плитки размером 150х150х10 мм с рельефным рисунком на лицевой поверхности имели водопоглощение от 6 до 8%. Средняя плотность в сухом состоянии составляла: для плиток на основе чистых активированных гипсов – 1400–1500 кг/м^3, для плиток на основе смесей гипсов с *КА-3М* – 1600-1700 кг/м^3. Предел прочности плиток на изгиб равен соответственно 11,2-12,0 и 13,3-14,1 кгс/см^2. Значения твердости лицевой поверхности по шкале Мооса для плиток различных вариантов опытов близки и несколько превышали 2. Плитку можно использовать для отделки внутри зданий, при этом относительная влажность не должна превышать 80%. Таким образом, отработанный цеолит *КА-3М* можно использовать в рецептуре смесей для изготовления безобжиговых легких плиток по литьевой технологии на основе активированных гипсовых вяжущих.

Диопсид - цепочечный силикат магния $CaMg[Si_2O_6]$. Относится к группе пироксенов. Известно его применение в производстве высокочастотной радио- и электрокерамики, пигментов для глазурей (в качестве добавки) в керамической, фарфоровой и фаянсовой промышленности, в качестве диопсидовой ситаллосвязки. Введение диопсида в рецептуру керамической облицовочной плитки, фаянса, майолики, низковольтной керамики и декоративного каменного литья уменьшает усадку, увеличивает прочность, термостойкость и морозостойкость этих изделий. В производстве фарфора его можно использовать вместо кварцитов, при изготовлении силикатного кирпича автоклавного твердения, заменять им от 50 до 100 кварцевого песка. При этом прочность увеличивается в 1,5-2 раза, а при испытании на морозостойкость кирпич выдерживает более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. На Ангарском керамическом заводе в состав массы для получения керамики вводят до 15% этого минерала как в качестве ситалловой связки, так и вещества, уменьшающего усадку обжигаемых изделий.

Исследованный нами образец из одного из месторождений Забайкалья представлял собой смесь диопсида и кварца с преобладанием первого. МА в винтовой и вибрационной мельницах в течение 15 мин сильно изменяет дифракционную картину смеси $CaMg[Si_2O_6]$ + SiO_2, что связано как с перераспределением и изменением интенсивности рефлексов и исчезновением некоторых из них, так и с появлением новых вследствие вскрытия.

Магнезит - $MgCO_3$. Этот продукт наряду с некоторыми другими используется в технологии производства огнеупоров, поэтому выяснение особенностей его поведения при МА и последующем нагревании представляет интерес. Удельная поверхность неактивированного минерала составляла 4,2 м^2/г. Наиболее заметно она возрастает в первые 30 с МА в М-3, особенно в водной среде, достигая 8,48 м^2/г. В сухом режиме за это же время она увеличивается лишь до 4,82 м^2/г, но в интервале от 30 до 60 с удваивается и при ее продолжении выходит на плато. При одинаковом соотношении массы образца и мелющих тел (1:20) этот показатель для 10- и 25-граммовых навесок почти одинаков. При соотношении 1:5, при котором обрабатывали 200-граммовые навески, удельная поверхность вдвое меньше. При обработке в водной среде в интервале от 30 до 60 с она даже уменьшается из-за агрегирования активированных частиц.

По результатам РФА в пробе магнезита присутствует небольшая примесь доломита - $CaMg(CO_3)_2$, что подтверждается наличием на дифрактограмме его линий с d=0,288 и 0,240 нм. После МА в течение 30 с в воздушной среде интенсивность некоторых слабых рефлексов $MgCO_3$ уменьшается (d=0,1371; 0,1202 нм), других, наоборот, увеличивается (d =0,1354 нм), линия $CaMg(CO_3)_2$ с d=0,240 нм исчезает, что говорит о начинающемся разрушении кристаллических структур обоих минералов в составе пробы. При более длительной обработке эти изменения становятся значительнее, что особенно очевидно по уменьшению интенсивности линий магнезита и доломита с d=0,1698 и 0,288 нм. Некоторое разрушение структур указанных минералов отмечается и при МА в воздушной среде 200-граммовой пробы, а также 10-граммовой в водной среде.

Эффект МА виден и из результатов дериватографического анализа. На ДТА-кривых магнезита, обработанного в М-3, появились четко выраженные эндотермы с температурой в положении максимума 873-903 К, в то время как эндотерма на ДТА-кривой исходной пробы проявляется слабо. Убыль массы, связанная с разложением при нагревании, сопровождающемся улетучиванием CO_2, происходит в температурном интервале 673-933 К, при этом крутизна соответствующих участков ТГ-кривых активированных фракций несколько больше, чем у неактивированной. Более высокая реакционная способность магнезита после МА подтверждается тем, что он диссоциирует на MgO и CO_2, в интервале температур, равном 673-923 К, в то время как для исходного он составляет 673-1023 К. При нагревании активированного минерала значительное количество MgO появляется уже при 673 К. Особенно контрастны дифрактограммы продуктов нагревания магнезита до 923 К – для исходного минерала основной фазой по-прежнему остается $MgCO_3$, для активированного ею становится MgO.

Вермикулит - $(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}]\cdot 4H_2O$. Как водный силикат, характеризующийся 20-25-ти кратным увеличением объема при нагревании до 1273 К, он представляет особый интерес не только с точки зрения его применения как теплоизоляционного материала, но и сорбента. Результаты РФА показали, что интенсивность его основных линий на дифрактограммах с d=0,1415 и особенно 0,354 и 0,284 нм резко уменьшается уже через 30 с МА в М-3. При увеличении ее времени до 1-2 мин минерал становится рентгеноаморфным. Если при нагревании до 1273 К на

ДТА-кривой исследованной нами пробы вермикулита термические эффекты, связанные с выделением гидроксильной воды и разложением отсутствуют, то в случае фракций, активированных 0,5 и 2 мин, они зафиксированы при 1133 и 1103 К, что говорит о возможности получения вспученного материала при температурах, меньших на 140-170 градусов.

Форстерит, относящийся к группе оливина, широко используется в производстве огнеупоров. Природная и искусственная разновидности его состоят из силиката магния - $2MgO{\bullet}SiO_2$ (Mg_2SiO_4), точка плавления которого - 2160 К. Являясь основной фазой форстеритовых огнеупоров, он имеет огнеупорность 2100 К при удовлетворительной термостойкости. На его основе изготовляют и радиотехническую керамику. При увеличении в рецептуре последней количества MgO (периклаза) можно получить его форстерито-периклазовую модификацию. Температура спекания радиокерамики из форстерита, не превышающая 1600 К, достигается при применении добавок, образующих при нагреве жидкую фазу.

МА Mg_2SiO_4 в М-3 в течение 30 с приводит к резкому изменению структуры, что очевидно из сравнения интенсивности его основного рефлекса с d=0,245 нм и некоторых других.

Базальт. Получаемое из базальта волокно является материалом XXI века. Одна из областей его применения - теплоизоляция для мощных энергетических установок.

МА базальта в М-3 в течение 5 и 10 мин существенно влияет на структуру минералов, входящих в его состав. Это очевидно из значительного уменьшения интенсивности его основных линий [9]. Существенная аморфизация кристаллических решеток минералов, входящих в эту горную породу, сопровождается резким увеличением его удельной поверхности.

Заключение.

Таким образом, на основании результатов приведенных исследований можно сделать вывод о том, что механохимическая активация вяжущих, таких как извести и гипса, как и горных пород и минералов – диопсида, магнезита, форстерита, вермикулита, базальта, которые могут быть компонентами как этих, так и других связующих, существенно изменяет их свойства. Это проявляется в значительном изменении их дифракционных картин, а именно в уменьшении интенсивности линий на дифрактограммах, уширении и исчезновении некоторых из них, что говорит о разрушении их кристаллических структур, т.е. об аморфизации. Активированные фракции названных продуктов отличаются от неактивированных более высокой реакционной способностью, а это может изменить их технологические параметры: повысить вяжущие и проникающие свойства строительных растворов и проникающих гидроизоляционных материалов в поверхностные слои кладочных и монолитных гидротехнических сооружений, уменьшить температуру спекания и обжига, и прочностные характеристики материалов для обмуровки тепловых агрегатов, а следовательно увеличить срок их службы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оголь В.Г., Кулебакин В.Г., Руднов В.М. и др. Проникающая гидроизоляция – одно из возможных эффективных средств повышения эксплуатационных свойств гидротехнических сооружений //Новые экологобезопасные технологии для устойчивого развития регионов Сибири. Улан-Удэ, Изд-во ВСГТУ, 2005. – Т.1. – С.123-134.

2. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. - М.: Недра, 1966. - Т.2. - 360 с. (никелевый, медный, молибденовый и серебряный аноды).

3. ASTM. Diffraction date cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. - Philadelphia, 1946-1985).

4. Голосов С.И., Молчанов В.И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований //Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения (сб. науч. тр. ИГиГ СО АН СССР). - Новосибирск, 1966. - С.5-25.

5. Ковшик А.В. Состояние перспективы создания и внедрения вибрационных технологических машин разрабатываемых инженерным центром «Вибромаш», г. Усть-Каменогорск //Материалы 2-й национальной конференции «Наука производству: развитие прикладных исследований и внедрение их в производство в современных условиях». Алма-Аты. – 2003. – С.132-138.

6. Сиваченко Л.А.и др. Мельницы с упруго деформируемыми рабочими органами и их технологические возможности //Дробильно-размольное оборудование и технология дезинтеграции. Л., 1989 - С.49-55 (межвед.сб.науч. тр.).

7. Леонович И.И., Шумчик К.Ф. Дорожно-строительные материалы: Учебник для вузов. – Минск: Вышэйш. шк., 1983. – 399 с.

8. Кулебакин В.Г., Шакора А.С., Даценко В.В. Получение гипсолитовых плиток с применением отработанного синтетического цеолита марки КА-3М //Резервы производства строительных материалов. Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Барнаул. 1997, ч.II. - С.32-33.

9. Аблесимов Н.Е., Макаревич К.С., Кулебакин В.Г., Бондаренко Г.Н. Изучение механохимических превращений различных полисиликатов базальтового типа //Химия и химическая технология, 2005.. - № 1. - С.2-8.

ДЕФЕКТ «РЕБРИСТОСТЬ» ПРИ ДРЕССИРОВКЕ АВТОМОБИЛЬНОГО ЛИСТА

Паршин В.С., Присяжный А.В.
Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Одним из наиболее сложноустранимых дефектов поверхности холоднокатаного листа является дефект «ребристость». Этот дефект наблюдается как чередующиеся параллельные темные и светлые полосы с периодом от 10 до 45 мм поперек направления прокатки, которые видны на готовой прокатной продукции. Последней операцией в технологической цепи