

Uloga rashladnog sredstva u energetske bilanci motora sa unutrašnjim izgaranjem

Marković, Juraj

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:200:287501>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**

Repository / Repozitorij:

[Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I
INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK**

Preddiplomski sveučilišni studij

**ULOGA RASHLADNOG SREDSTVA U
ENERGETSKOJ BILANCI MOTORA S
UNUTRAŠNjim IZGARANJEM**

Završni rad

Juraj Marković

Osijek, 2023.

**FERIT**FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA **OSIJEK****Obrazac ZIP - Obrazac za ocjenu završnog rada na preddiplomskom sveučilišnom studiju**

Osijek, 11.09.2023.

Odboru za završne i diplomske ispite

Prijedlog ocjene završnog rada na preddiplomskom sveučilišnom studiju

| | |
|---|---|
| Ime i prezime Pristupnika: | Juraj Marković |
| Studij, smjer: | Sveučilišni prijediplomski studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija |
| Mat. br. Pristupnika, godina upisa: | 4851, 29.07.2020. |
| OIB Pristupnika: | 32806766138 |
| Mentor: | prof. dr. sc. Hrvoje Glavaš |
| Sumentor: | , |
| Sumentor iz tvrtke: | |
| Naslov završnog rada: | Uloga rashladnog sredstva u energetske bilanci motora sa unutrašnjim izgaranjem |
| Znanstvena grana rada: | Elektroenergetika (zn. polje elektrotehnika) |
| Zadatak završnog rad: | Zadatak rada je prikazati energetske bilancu automobila sa unutrašnjim izgaranjem s naglaskom na ulogu rashladnog sredstva. Potrebno je dati pregled razvoja rashladnih sredstava za motore s unutrašnjim izgaranjem koristeći kao izvor WOS (Web of Science). Na praktičnom primjeru prikazati kako se provodi provjera svojstava rashladnog sredstava i postupak zamjene. |
| Prijedlog ocjene završnog rada: | Izvrstan (5) |
| Kratko obrazloženje ocjene prema Kriterijima za ocjenjivanje završnih i diplomskih radova: | Primjena znanja stečenih na fakultetu: 3 bod/boda Postignuti rezultati u odnosu na složenost zadatka: 3 bod/boda Jasnoća pismenog izražavanja: 2 bod/boda Razina samostalnosti: 2 razina |
| Datum prijedloga ocjene od strane mentora: | 11.09.2023. |
| Datum potvrde ocjene od strane Odbora: | 24.09.2023. |
| Potvrda mentora o predaji konačne verzije rada: | <i>Mentor elektronički potpisao predaju konačne verzije.</i> |
| | Datum: |

**FERIT**FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK**IZJAVA O ORIGINALNOSTI RADA**

Osijek, 25.09.2023.

| | |
|---|--|
| Ime i prezime studenta: | Juraj Marković |
| Studij: | Sveučilišni prijediplomski studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija |
| Mat. br. studenta, godina upisa: | 4851, 29.07.2020. |
| Turnitin podudaranje [%]: | 6 |

Ovom izjavom izjavljujem da je rad pod nazivom: **Uloga rashladnog sredstva u energetske bilanci motora sa unutrašnjim izgaranjem**

izrađen pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Hrvoje Glavaš

i sumentora ,

moj vlastiti rad i prema mom najboljem znanju ne sadrži prethodno objavljene ili neobjavljene pisane materijale drugih osoba, osim onih koji su izričito priznati navođenjem literature i drugih izvora informacija. Izjavljujem da je intelektualni sadržaj navedenog rada proizvod mog vlastitog rada, osim u onom dijelu za koji mi je bila potrebna pomoć mentora, sumentora i drugih osoba, a što je izričito navedeno u radu.

Potpis studenta:

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Zadatak završnog rada | 1 |
| 1.2. Metodologija provedenog istraživanja | 1 |
| 2. POVIJESNI PREGLED RAZVOJA RASHLADNOG SREDSTVA | 2 |
| 3. PODJELA RASHLADNIH SREDSTAVA | 5 |
| 3.1. Antifriz | 5 |
| 3.2. Rashladna tekućina | 9 |
| 4. RASHLADNI SUSTAV OSOBNOG AUTOMOBILA | 14 |
| 4.1. Hlađenje motora s unutrašnjim izgaranjem | 16 |
| 4.2. Hlađenje rashladne tekućine | 18 |
| 4.3. Reguliranje tlaka i odzračivanje sustava..... | 20 |
| 4.4. Pumpa rashladne tekućine..... | 22 |
| 4.5. Regulacija temperature rashladne tekućine..... | 23 |
| 5. ENERGETSKA BILANCA MOTORA S UNUTRAŠNJIM IZGARANJEM | 24 |
| 6. ANALIZA OSNOVNIH SVOJSTAVA RASHLADNE TEKUĆINE | 31 |
| 6.1. Određivanje točke leđišta rashladne tekućine | 31 |
| 6.2. Sprječavanje pojave galvanskih reakcija | 35 |
| 6.3. Postupak zamjene rashladne tekućine | 41 |
| 7. ZAKLJUČAK | 43 |
| LITERATURA | 44 |
| SAŽETAK | 47 |
| ABSTRACT | 47 |
| ŽIVOTOPIS | 48 |

1. UVOD

Rashladna tekućina u energetske bilanci motora s unutrašnjim izgaranjem je ključna i često zanemarena komponenta koja igra presudnu ulogu u očuvanju optimalnih performansi i trajnosti motora s unutrašnjim izgaranjem zbog svoje sposobnosti apsorpiranja viška topline nastale izgaranjem goriva.

U ovom radu istraženo je djelovanje rashladne tekućine u motoru s unutrašnjim izgaranjem, njena uloga u upravljanju radnom temperaturom motora s unutrašnjim izgaranjem te kako ti čimbenici utječu na opću kvalitetu rada i energetske učinkovitost motora s unutrašnjim izgaranjem. Također su proučeni suvremeni inženjerski pristupi dizajniranja rashladnog sustava automobila s motorom s unutrašnjim izgaranjem s ciljem optimiziranja hlađenja rashladne tekućine za bolju kontrolu radne temperature motora s unutrašnjim izgaranjem. Nadalje, dan je povijesni pregled razvoja sredstava korištenih kao rashladno sredstvo motora s unutrašnjim izgaranjem koji pruža uvid u dosadašnje postignute napretke razvijanja tehnologija rashladnih sredstava, tj. tehnologija rashladnih tekućina, za automobile s motorom s unutrašnjim izgaranjem. Proučavane su i današnje tehnologije rashladnih tekućina i njihova svojstva koja su analizirana i eksperimentalnim putem.

1.1. Zadatak završnog rada

Zadatak je rada prikazati energetske bilancu automobila s unutrašnjim izgaranjem s naglaskom na ulogu rashladnog sredstva. Potrebno je dati pregled razvoja rashladnih sredstava za motore s unutrašnjim izgaranjem koristeći kao izvor WOS (Web of Science). Na praktičnom primjeru prikazati kako se provodi provjera svojstava rashladnog sredstva i postupak zamjene.

1.2. Metodologija provedenog istraživanja

Rad je podijeljen na šest poglavlja. Prvim poglavljem prezentirana je glavna problematika rada. U drugom poglavljju rada pregledavan je razvoj rashladnih sredstava korištenih u rashladnom sustavu automobila kroz povijest. Zatim je u trećem poglavljju rada istražena trenutačna tehnologija rashladnih sredstava i njihova svojstva. Potom je u četvrtom poglavljju rada izučavan rashladni sustav automobila i njegovo djelovanje. U petom je poglavljju prikazana energetska bilanca automobila i proučavana uloga rashladnog sredstva u njoj. Konačno, u šestom poglavljju rada analizirana su i ispitivana osnovna svojstva rashladne tekućine.

2. POVIJESNI PREGLED RAZVOJA RASHLADNOG SREDSTVA

U ranim fazama razvoja motora s unutrašnjim izgaranjem kao rashladno se sredstvo primarno koristila voda radi njene dostupnosti, niske cijene i dobrim svojstvima prijenosa topline u usporedbi s drugim materijalima. Međutim, nakon nekog se vremena pokazalo da voda nije idealno rashladno sredstvo zbog par nedostataka:

1. relativno visoka točka ledišta (0 °C),
2. relativno niska točka vrelišta (100 °C),
3. korozivna je prema metalima koji se nalaze u rashladnom sustavu,
4. može doći do pucanja bloka motora, hladnjaka i pumpe kada je voda pri točki ledišta iz razloga što se njen volumen povećava za 10 %.

Krajem 19. i početkom 20. stoljeća kao rashladno sredstvo upotrebljava se mješavina metanola i vode zbog karakteristične niske točke ledišta metanola. Metanol se u ulozi antifrizu nije pokazao kao trajno rješenje zbog visoke korozivnosti, loših svojstava prijenosa topline i niske točke vrelišta koji su vodili do toga da hlađenje nije bilo efektivno kao kada se samo voda koristila kao rashladno sredstvo, pogotovo tijekom ljetnih mjeseci kada bi se koncentracija metanola u mješavini smanjivala značajno brže od koncentracije vode zbog veće sklonosti isparavanju [1]. Kako bi se smanjio utjecaj korozivnosti metanola na rashladni sustav, dodavali su mu se kromat, merkaptobenzotiazol, škrob i šećer kao inhibitori korozije [2].

Tijekom 1920-ih godina denaturirani etanol postaje važan antifriz zbog njegove lake dostupnosti, niske cijene i relativne dobre učinkovitosti smanjenja točke ledišta vode, ali pravi napredak u tehnologiji antifrizu za motore s unutrašnjim izgaranjem događa se 1927. godine kada se na tržištu pojavljuje etilen-glikol. Uporabom etilen-glikola kao antifrizu točka se vrelišta rashladne tekućine povisila, zaobilazeći problem korištenja visokih tlakova za postizanje više temperature rashladne tekućine. Povišenje točke vrelišta rashladne tekućine doprinijelo je tome da se etilen-glikol reklamira kao „trajni antifriz“ zbog svoje mogućnosti korištenja u ljetnim i zimskim mjesecima. Iako je etilen-glikol bio najbolje rješenje, njegova nedostupnost i uvjerenje proizvođača automobila da rashladna tekućina na bazi etil-glikola curi i štetno djeluje na brtve glave cilindra i brtve pumpe rashladne tekućine ograničavala je njegovu upotrebu [1], [2].

Tijekom Drugog svjetskog rata (1938. - 1945.) te do kraja 1940-ih godina najdostupniji i najiskorišteniji materijali za korištenje kao antifriz bili su etanol, sintetski metanol i etilen-glikol

koji su činili otprilike 90% potrošnje antifrizna. Preostale zahtjeve za antifrizom zadovoljavali su metanol, glicerol i izopropilni alkohol [1].

1950-ih godina sve veća popularnost V8 motora s višim tlakom izgaranja i brojnim cilindrima prisilila je proizvođače automobila na sve veće korištenje rashladnih sredstava s antifrizom na bazi etilen-glikola s višom točkom vrelišta i nižom točkom leđišta kako bi se smanjila potrošnja motora i nastali talog te kako bi se poboljšala učinkovitost goriva [2]. Novonastalom povećanom potražnjom za rashladnim sredstvima s antifrizom na bazi etilen-glikola njihov se tržišni udio naglo povećava, do 1960. godine čak i za 80%, potencirajući nova i detaljnija istraživanja o tim vrstama rashladnih sredstava [3].

Od 1950. do 1970. godine rashladna sredstva za motore namijenjena engleskom i europskom tržištu proizvodila su se u skladu s British Standards Institution (BSI). Standardi BSI-a bili su BS 3150 (antifrizi na bazi etilen-glikola s etanolaminom i merkaptobenzotiazolom kao inhibitorima korozije) i BS 3151 (antifrizi na bazi etilen-glikola s nitritom i benzoatom kao inhibitorima korozije) koji je bio namijenjen motorima izrađenima od aluminijske legure te BS 3152 (antifrizi na bazi etilen-glikola s boratom kao inhibitorom korozije) koji je bio namijenjen motorima izrađenima od lijevanog željeza [4]. U međuvremenu u SAD-u proizvodila su se rashladna sredstva na bazi glikola u kojima su koristili borate kako bi podigli PH vrijednost tekućine, a za inhibitore korozije su koristili merkaptobenzotiazol, arsenit, nitrit, molibdat i fosfat [5].

Do 1970-ih postojala su tri glavna pristupa razvoju inhibitora korozije ustanovljena u SAD-u, Europi i Japanu koja su temeljena na uvjetima u tim regijama (npr. kvaliteta vode i vremenski uvjeti) [2]. Tržište rashladnih sredstava drugih regija sastojalo se od europskih, japanskih i američkih rashladnih tekućina zbog tehnološke pomoći kooperativnih tvrtki iz navedenih zemalja [6]. Europski i američki proizvođači pretežno su koristili rashladne tekućine silikatne tehnologije koje su se klasificirale kao konvencionalne rashladne tekućine [4]. Za to su vrijeme japanski proizvođači koristili amin fosfat [6].

Do 1990-ih europski i američki proizvođači rashladnih tekućina odlučili su u svojim proizvodima koristiti hibridnu tehnologiju organske kiseline (HOAT) s niskim sadržajem silikata u funkciji inhibitora korozije [2].

1990-ih japanski proizvođači počinju koristiti rashladne tekućine na bazi etilen-glikola hibridne tehnologije organske kiseline s fosfatom, a od ranih 2000-ih počinju koristiti rashladne tekućine na bazi etilen-glikola hibridne tehnologije organske kiseline s niskim sadržajem fosfata

[6]. Fosfat je dodan kako bi se izbjeglo crnjenje površine aluminija uzrokovano stvaranjem sloja aluminijevog oksida [7].

Zbog toksičnosti etilen-glikola prema okolišu, u posljednjim desetljećima kao baza za antifriz u motoru s unutrašnjim izgaranjem koristi se i propilen glikol. Antifrizi na bazi propilen glikola koriste se u sustavima gdje toksičnost etilen-glikola predstavlja problem kao što su sustavi za zamrzavanje hrane i solarni kolektori te se već u nekolicini europskih država koriste u rashladnoj tekućini u automobilima s motorom s unutrašnjim izgaranjem.

3. PODJELA RASHLADNIH SREDSTAVA

Motori s unutrašnjim izgaranjem proizvode veliku količinu topline, posebice procesom izgaranja goriva. Kod benzinskih se motora izgaranje goriva postiže pomoću iskre svjećeice koja zapaljuje smjesu goriva i zraka u cilindru, dok se kod dizelskih motora gorivo ubrizgava u cilindar pod visokim tlakom i visokom temperaturom, koji nastaju kompresijom zraka, gdje se samozapaljuje kada dođe u kontakt sa vrućim zrakom u cilindru, bez potrebe za iskrom svjećeice. Toplina nastala procesom izgaranja goriva prvotno se prenosi na stjenke cilindra, a zatim i na cijeli motor. Nakon što su metalni dijelovi motora izloženi prekomjernoj toplini u određenom periodu vremena, počinju se širiti te time povećavaju silu trenja između cilindra i klipova što može biti pogubno za motor zbog oštećenja nastalog djelovanjem sile trenja. Iz toga je razloga potrebno koristiti adekvatno rashladno sredstvo koje absorbira višak topline te se prenosi u rashladni sustav motora.

3.1. Antifriz

Antifriz je materijal koji se dodaje vodi ili tekućinama koje sadrže vodu kako bi im se smanjile točke leđišta [1]. Sastoji se od baze i raznih aditiva. Ovisno o vrsti materijala baze, antifriz može i povisiti točku vrelišta otopine s kojom se miješa. U koncentratima antifrizna namijenjenima za automobile s motorom s unutrašnjim izgaranjem, baza čini 94% težine formuliranoga proizvoda dok ostatak koncentrata pretežno čine inhibitori korozije, oksidacijski inhibitori (fenoli i aminokiseline), antipjenušavajući agensi (silikati i fenoli), inhibitori tvorbe naslaga (benzotriazol i aminokiseline) i aditivi koji daju karakterističnu boju. Pri odabiru tekućina koji tvore koncentrat antifrizna, potrebno je obratiti pažnju na neke od sljedećih faktora [1]:

1. toplinski kapacitet tekućine,
2. viskoznost tekućine,
3. metalurgija u rashladnom sustavu,
4. nemetalne komponente u rashladnom sustavu,
5. zapaljivost tekućine,
6. toksičnost tekućine.

Proizvodnja koncentrata antifrizna odvija se serijskom proizvodnjom pomoću spremnika opremljenog miješalicom koji može sadržavati zavojnice za grijanje kako bi proces otapanje aditiva bio olakšan. Materijal spremnika varira ovisno o bazi koncentrata antifrizna koji se proizvodi (npr. za proizvodnju koncentrata antifrizna na bazi etilen-glikola koristi se spremnik izrađen od

mekog čelika ili smole ojačane staklenim vlaknima). Proizvođači mogu, ali ne moraju, imati vlastita postrojenja za proizvodnju. Uobičajena je praksa da regionalna postrojenja nude uslugu miješanja i pakiranja proizvoda na ugovornoj bazi čime se osigurava ekonomičnija distribucija proizvoda [1].

3.1.1. Baza antifrizna

Baza je ključni sastojak u koncentratu antifrizna. Ona predstavlja osnovnu komponentu kojom su većina svojstva koncentrata antifrizna definirana. U prošlosti, bazu koncentrata antifrizna činili su jednovalentni alkoholi kao etanol i metanol. Razlog prestanka njihove uporabe je, kao što vidimo iz tablice 3.1., niska temperatura točke vrenja. Kako je vrijednost točke vrenja tih alkohola niža od točke vrenja vode, oni počinju isparavati prije vode, pri tome povećavajući rizik od stvaranja koncentrirane pare koja može biti zapaljiva [8].

Tablica 3.1. Svojstva alkohola, izvor [8]

| | t_l [°C] | t_{vr} [°C] | ρ [°C] |
|---------|------------|---------------|-------------|
| Metanol | - 98 | 64.65 | 790 |
| Etanol | - 90 | 78.3 | 816 |

Danas se u praksi kao baza koncentrata antifrizna koriste etilen-glikol i propilen glikol.

Etilen-glikol (IUPAC preferirani naziv: etan-1,2-diol [9]) ($C_2H_6O_2$) je bistra, bezmirisna, blago viskozna tekućina slatkastog okusa. Najjednostavniji je član glikolne obitelji organskih spojeva. Glikol je opći pojam za alkohole s dvije hidroksilne skupine na susjednim ugljikovim atomima (1,2-diol). Naziv etilen-glikol znači „glikol dobiven iz etilena“. Visoka vrijednost točke vrenja od 198 °C i niska vrijednost točke leđišta od -13 °C, uz relativno visoki toplinski kapacitet, čine ga idealnim materijalom za bazu koncentrata antifrizna gdje i pronalazi najveću upotrebu [10]. Velika mana etilen-glikola je ta što je toksičan za ljude i okoliš. Toksičnost je uzrokovana pretvorbom etilen-glikola u glikoaldehid pa potom u glikolnu kiselinu što dovodi do metaboličkih acidoza u prisustvu alkohola dehidrogenaze. Dio glikolne kiseline dalje se u jetri metabolizira u glioksilnu kiselinu, a zatim u oksalnu kiselinu koja se taloži kao kristali kalcijevog oksilata kada se spoji s kalcijem u krvotoku. To može uzrokovati niz simptoma kao što su zatajenje srca i akutno oligurično zatajenje bubrega [2]. Nerijetko se u etilen-glikol dodaju mirisni aditivi koji imaju gorak okus kako djeca i kućni ljubimci ne bi bili slučajno potaknuti njegovim konzumiranjem zbog karakterističnog slatkastog okusa [5]. Također, u mješavini s vodom izaziva koroziju metalnih dijelova rashladnog sustava.

Propilen glikol (IUPAC preferirani naziv: propan-1,2-diol [9]) ($C_3H_8O_2$) je bezbojna, relativno viskozna, bezmirisna tekućina blago slatkastog okusa. Pripada glikolnoj obitelji organskih spojeva isto kao i etilen glikol. Vrijednost točke leđišta propilen glikola je $-59\text{ }^\circ\text{C}$, a vrijednost točke vrelišta je $187,6\text{ }^\circ\text{C}$. Pravilnim korištenjem i u propisanim koncentracijama, propilen glikol je siguran za ljudsku upotrebu te ga se zbog toga može pronaći i u prehrambenoj industriji kao dodatak hrani [11]. Pri korištenju propilen glikola treba obratiti pažnju na njegovu boju. Kada rashladno sredstvo s propilen glikolom poprima crvenkastu boju znači da je došlo do koroziranja metala u rashladnom sustavu. Zbog manjka inhibitora korozije, propilen glikol reagira s ionima kisika i metala stvarajući organske kiseline poput mravlje, oksalne i octene koje ubrzavaju koroziju metala u sustavu što ga čini korozivnijom tekućinom od etilen-glikola.

Iako propilen glikol ima nižu točku leđišta i zanemarivo nižu točku vrelišta od etilen-glikola, nije bolji kao baza koncentrata antifrizna jer etilen-glikol ima bolju toplinsku provodljivost, veću otpornost na koroziju i veću specifičnu toplinu. Zbog navedenih se razlika etilen-glikol češće upotrebljava kao baza koncentrata antifrizna, ali novo nastajućí trendovi zaštite okoliša mogli bi potaknuti češću uporabu propilen glikola.

3.1.2. Inhibitori korozije

Zaštita metalnih dijelova rashladnoga sustava od korozije jedna je od najvažnijih funkcija koncentrata antifrizna. S obzirom da oba najučestalija alkohola rabljena kao baza koncentrata antifrizna i voda s kojom se miješaju da tvore rashladnu tekućinu su visoko korozivni materijali, potrebno im je pridodati inhibitore korozije. Kao što i samo ime implicira, inhibitori korozije su aditivi koji se najčešće dodaju u koncentrate antifrizna kako bi spriječili ili usporili kemijsku reakciju korozije metala. Korozija izaziva odvajanje čestica oksida s površina metala, koje se zadržavaju i najviše talože u hladnjacima pritom narušavajući potreban učinak hlađenja [12].

Generalno se inhibitori korozije klasificiraju u tri vrste:

1. Tehnologija anorganskih aditiva (IAT – inorganic additive technology),
2. Tehnologija organskih kiselina (OAT – organic acid technology),
3. Hibridna tehnologija organskih kiselina (HOAT – hybrid organic acid technology).

Tehnologija anorganskih aditiva (IAT) podrazumijeva korištenje neorganskih spojeva kao inhibitora korozije poput silikata i fosfata. Silikati i fosfati u principu štite od korozije na isti način, ali se razlikuju po svojoj kemijskoj prirodi i mehanizmu djelovanja. Silikati su anorganski spojevi koji sadrže silicij i kisik. Djeluju na način da stvaraju zaštitni sloj silikatnog stakla na metalnoj

površini koji djeluje kao zapreka između metala i okoliša u kojem se metal nalazi time sprječavajući kontakt metala s korozivnim tvarima. Fosfati su anorganski spojevi koji sadrže fosfor i kisik. Djeluju tako što stvaraju zaštitni sloj na metalnoj površini tvoreći neorganske fosfatne spojeve u reakciji s metalom kojega štite. IAT inhibitori korozije imali su najveću korist kada je hrđa u bloku motora od lijevanog željeza i drugim komponentama rashladnog sustava od lijevanog željeza bila primarna stavka od koje je bila potrebna zaštita.

Tehnologija organskih kiselina (OAT) koristi samo organske kiseline poput karboksilata i triazola kao inhibitore korozije [13]. Tehnologija organskih kiselina zaživjela je tijekom '90-ih godina prošloga stoljeća zbog svojega dugog životnog vijeka, visoke učinkovitosti i bezopasnosti prema okolišu. Hersch, et.al. [14] su opisali mehanizme kojima inhibitori organske kiseline štite željezne metale. Prisutnošću neutralnih i alkalnih otopina stvara se oksidni film na površinama čelika i lijevanog željeza, kojeg različita sredstva (kao agresivni ioni) mogu uništiti. Kada agresivni ioni unište oksidni film, stvara se korozija. Inhibitori organske kiseline sprječavaju adsorpciju agresivnih iona na mjestu gdje je oksidni sloj uništen stvaranjem privremenog zaštitnog sloja. On se oslobađa nakon stvaranja novog oksidnog filma. Ovaj mehanizam također može objasniti i zaštitu aluminija od korozije. Konkretno, karboksilatni inhibitori ne stvaraju zaštitni sloj preko cijele površine metalne komponente, oni se samo adsorbiraju na mjestima gdje dolazi do korozije, te formiraju zaštitne slojeve [2].

Hibridna tehnologija organskih kiselina (HOAT) kombinira prednosti OAT i IAT tehnologija kako bi pružila visoku razinu zaštite od korozije i održavala optimalno funkcioniranje rashladnih sustava. Sastoji se od organskih spojeva poput amina, benzotiazola, benzotriazola i imidazola u kombinaciji s anorganskim spojevima poput fosfata, silikata, nitrata i borata [1]. Principi zaštite metala su isti kao i kod OAT i IAT tehnologija. Prednost hibridne tehnologije organskih kiselina nad svojim prethodnicima je ta da nudi širi spektar materijala kojeg štiti i dulji vijek trajanja. Temeljem upotrijebljenog anorganskog spoja, HOAT se dijeli na dvije vrste – SiOAT (silikati i organske kiseline) i PhOAT (fosfati i organske kiseline).

Tablicom 3.2. dobivamo uvid u odnose između različitih inhibitora korozije i materijala izrade motora. Oznaka „xx“ označava da prisutnost inhibitora korozije promatranog tipa osigurava dovoljnu zaštitu za vrstu metala navedenog u stupcu bez potrebe za dodatnim inhibitorom korozije dok oznaka „x“ označava da inhibitor korozije pruža sposobnost zaštite tog metala do određene mjere, ali je potreban dodatan inhibitor korozije. Oznaka „o“ označava da je promatrani inhibitor

korozije nepovoljan za taj metal [2]. Možemo primijetiti da uobičajeno silikati pozitivno reagiraju s aluminijskim blokovima motora, a fosfati sa željeznim i čeličnim blokovima motora.

Tablica 3.2. Popis najčešće korištenih inhibitora korozije u rashladnoj tekućini i njihova prikladnost za rad s raznim materijalima korištenima za izradu motora [2]

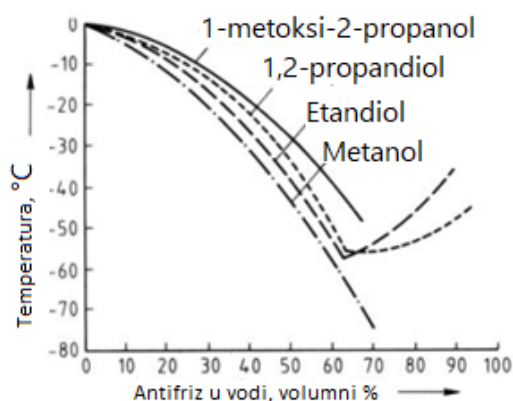
| Inhibitor | Formula | Čelik | Željezo | Aluminij | Bakar | Mjed | Lem |
|----------------------|---|-------|---------|----------|-------|------|-----|
| dinatrijev fosfat | Na_2HPO_4 | xx | xx | | | o | |
| mononatrijev fosfat | NaH_2PO_4 | xx | xx | | | o | |
| natrijev borat | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | xx | | | | x | x |
| natrijev nitrit | NaNO_2 | xx | xx | | | o | |
| natrijev molibdat | Na_2MoO_4 | xx | xx | x | x | x | x |
| natrijev nitrat | NaNO_3 | | | xx | | | |
| natrijev silikat | Na_2SiO_3 | x | xx | xx | x | x | |
| činkov nitrat | ZnNO_3 | x | x | x | | | |
| natrijev kromat | Na_2CrO_4 | xx | xx | | | | |
| p-tert-butil-natrij | $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NaO}_2$ | xx | xx | | | | |
| trietanolamin | $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ | xx | xx | | o | | |
| benzotriazol | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ | | | x | xx | x | |
| merkpto benzotriazol | $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ | | | x | xx | x | |
| tolitriazol | $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ | | | x | xx | x | |
| saharoza | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | | | x | x | x | x |
| benzojeva kiselina | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | xx | x | x | | | x |
| tereftalna kiselina | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ | x | x | x | x | x | |
| oktanska kiselina | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ | x | x | x | x | x | |
| dekanska kiselina | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ | x | x | x | x | x | |
| azelaična kiselina | $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$ | x | x | x | x | x | |
| sebacinska kiselina | $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$ | x | x | x | x | x | |

3.2. Rashladna tekućina

Rashladna tekućina je mješavina destilirane vode i antifrizu. Osim svoje primarne uloge absorbiranja viška topline i njeno prenošenje u rashladni sustav motora, rashladna tekućina zadužena je i za [12]:

1. zaštitu metala od korozije,
2. sprječavanje pojave kavitacije u tekućini,
3. neutralno djelovanje na brtvene materijale motora i na elastične cijevi,
4. sprječavanje pojave galvanskih reakcija.

Mješavine antifriza i vode, uspoređujući s čistim tvarima ili razrijeđenim vodenim otopinama, neobično se ponašaju pri smrzavanju. Voda, zato što ima višu točku leđišta od etilen-glikola, počinje prva kristalizirati pri čemu povećava koncentraciju antifrizu u mješavini. Povećanjem koncentracije antifrizu u mješavini smanjuje se točka leđišta mješavine. Dok se točka leđišta otopine vode i baze antifrizu može relativno lagano izračunati, to nije slučaj kada se u obzir uzmu i inhibitori korozije. Zbog toga se točna točka leđišta rashladne tekućine određuje mjerenjem (jedna od pogodnih metoda dana je ASTM D1177 standardom). Analogno vrijedi i za točku vrelišta (metoda opisana ASTM D1120 standardom), s prethodno spomenutim izuzetkom u slučaju korištenja jednovalentnih alkohola za bazu antifrizu [1]. Na slici 3.1. vidimo graf pomoću kojega možemo odrediti točku leđišta rashladne tekućine za različite materijale baze antifrizu i postotke koncentracije antifrizu [15]. Shodno tome točku vrelišta možemo očitati iz tablice 3.3..



Slika 3.1. Točke leđišta za različite mješavine antifrizu i vode, izvor [15]

Tablica 3.3. Točke vrelišta za mješavine vode i neinhibiranih antifrizu pri atmosferskom tlaku, izvor [15]

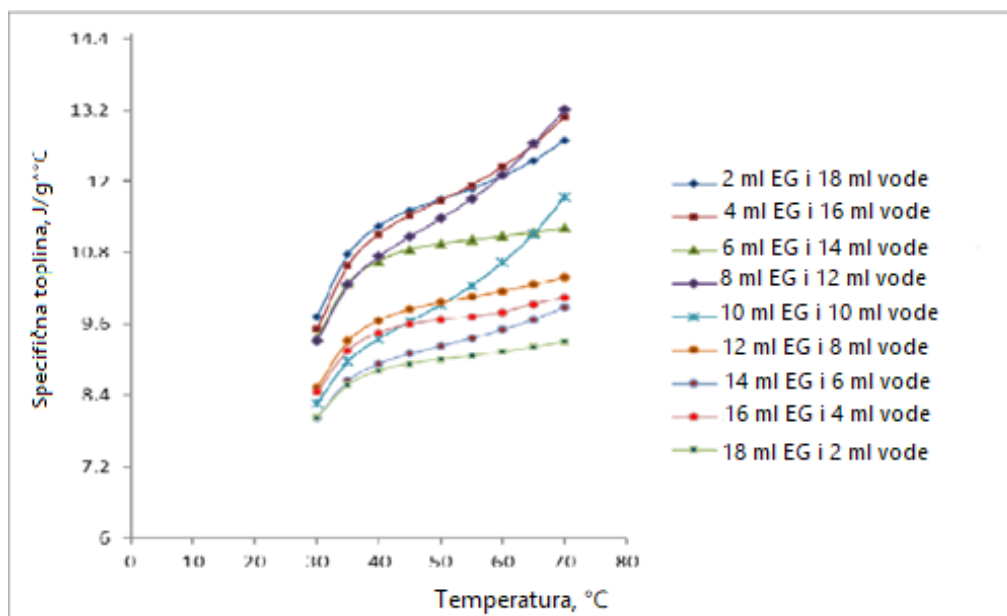
| Antifriz [%] | Metanol [°C] | Etilen-glikol [°C] | Propilen glikol [°C] |
|--------------|--------------|--------------------|----------------------|
| 10 | 91.7 | 101 | 101 |
| 20 | 86 | 102 | 101.5 |
| 30 | 82 | 103 | 102 |
| 40 | 79 | 104.5 | 102.5 |
| 50 | 76.5 | 107 | 104.5 |
| 60 | 74 | 110 | 107 |

Omjer u kojemu se antifriz i voda miješaju može varirati. Proizvođači antifrizu tipično preporučuju 50 : 50 omjer (50% antifrizu i 50% vode). Za otopinu antifrizu s bazom etilen-glikola i vode u omjeru 50 : 50 iz grafa na slici 3.1. određujemo točku leđišta od $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, a iz tablice 3.3. iščitavamo točku vrelišta od $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ što su zadovoljavajuće vrijednosti za potrebe prosječne uporabe automobila s motorom s unutrašnjim izgaranjem. No, onda se postavlja pitanje ne pružaju li veće koncentracije antifrizu bolju zaštitu od isparavanja i zaleđnja rashladne tekućine? Kao što možemo vidjeti iz prethodno navedenoga grafa i tablice vrijednosti točke leđišta i točke vrelišta, mješavine antifrizu na bazi etilen-glikola i vode u omjeru 60 : 40 su $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ što pokazuje da veće koncentracije antifrizu zaista pružaju bolju zaštitu od isparavanja i zaleđnja, ali onda dolazimo do drugoga problema.

Roslan, et.al. [16] su istraživali kakav efekt etilen-glikol ima na vodu kada se zajedno miješaju s fokusom na specifični toplinski kapacitet nastale otopine. Koristili su devet uzoraka od 20 mililitara smjese vode i etilen-glikola u omjerima 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20 i 90 : 10. Specifični toplinski kapacitet za svaku od smjesa određen je korištenjem diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju provodili su u temperaturnom rasponu od 190 do 280 K, uz upotrebu dušika kao plina za čišćenje. Smjesu vode i etilen-glikola u omjeru 10 : 90 uzeli su iz plastičnog spremnika pomoću mikropipete. Zatim su je stavili u aluminijsku posudicu i vagali pomoću analitičke vage dok masa smjese nije dosegla 10 mg. Potom su prekrili posudicu i stavili u DSC analizator koji je bio konfiguriran na sljedeći način:

1. Analizator će održavati temperaturu na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom četiri minute
2. Zatim će se zagrijati na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ostati na toj temperaturi pet minuta
3. Zatim će se ohladiti na početnu temperaturu

Očitavanja su se bilježila nakon što se temperatura analizatora spustila ispod $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proces se ponavljao za svaki uzorak. Rezultati istraživanja opisani su grafom kojega možemo vidjeti na slici 3.2..



Slika 3.2. Specifični toplinski kapacitet smjese etilen-glikola i vode u ovisnosti o temperaturi, izvor [16]

Iz grafa na slici 3.2. možemo zaključiti da se povećanjem koncentracije etilen-glikola u smjesi etilen-glikola i vode smanjuje toplinski kapacitet, a s njime i toplinska vodljivost smjese što negativno utječe na efektivnost hlađenja motora. Smanjivanje se toplinskog kapaciteta povećanjem koncentracije etilen-glikola događa jer voda ima veći specifični toplinski kapacitet od etilen-glikola, kao što možemo vidjeti iz tablice 3.4.. Rezultati istraživanja nisu najtočniji za rashladne tekućine koje se rabe u automobilu s motorom s unutrašnjim izgaranjem jer ne uzimaju u obzir inhibitore korozije, koji također utječu na specifični toplinski kapacitet, ali nam daju dovoljnu osnovu na kojoj možemo zaključiti da za potrebe prosječne uporabe automobila nije potrebno više od 50% antifrizu u rashladnoj tekućini.

Tablica 3.4. Specifični toplinski kapacitet i toplinska vodljivost vode i etilen-glikola, izvor [16]

| Materijal | Specifični toplinski kapacitet [J/kg·K] | Toplinska vodljivost pri 20°C [W/m·K] |
|---------------|--|--|
| Voda | 4186 | 0.6 |
| Etilen-glikol | 2420 | 0.253 |

3.2.1. Komercijalna dostupnost rashladnih tekućina

Rashladne tekućine su komercijalno dostupne u dva oblika – kao koncentrat antifrizu i kao gotova smjesa. Koncentrate je antifrizu prije dolijevanja u automobil potrebno razrijediti vodom, kao što već znamo u omjeru 50 : 50. Također je od velike važnosti da se pri razrjeđivanju koristi

destilirana voda kako bi se izbjeglo nakupljanje kamenca u rashladnom sustavu, bez obzira što se u Europi od proizvođača zahtjeva da rashladna tekućina mora biti kompatibilna s lokalnom tvrdom vodom.

Različite vrste antifrizi razlikujemo po inhibitorima korozije koji se u njima upotrebljavaju. Prateći tu analogiju možemo razlikovati tri vrste antifrizi: anorganski, organski i hibridni. Kako bi razlučili koja se vrsta antifrizi nalazi u pakiranju, potrebno je obratiti pažnju na oznaku standarda proizvođača na pakiranju i boji antifrizi.

Budući da svaka grupacija proizvođača vozila koristi svoje standarde za antifrizi, mi ćemo u tablici 3.5. promatrati standarde grupacije VW i uspoređivati ih sa standardima i proizvodima najvećeg svjetskog kemijskog koncerna BASF i hrvatskog proizvođača auto kozmetike PENA [17]–[19].

Preporuka je izbjegavati miješanje antifrizi različite vrste ili različitih proizvođača osim ako je specifikacijom proizvođača naglašeno da su proizvodi kompatibilni za miješanje, kao u slučaju G11 i G12+ antifrizi. Generalno pravilo je da se antifrizi „više“ vrste mogu stavljati u antifrizi „niže“ vrste, ali ne i obrnuto. Primjerice, G12+ antifrizi može se dosipavati u G11, ali G11 ne bi trebao u G12+.

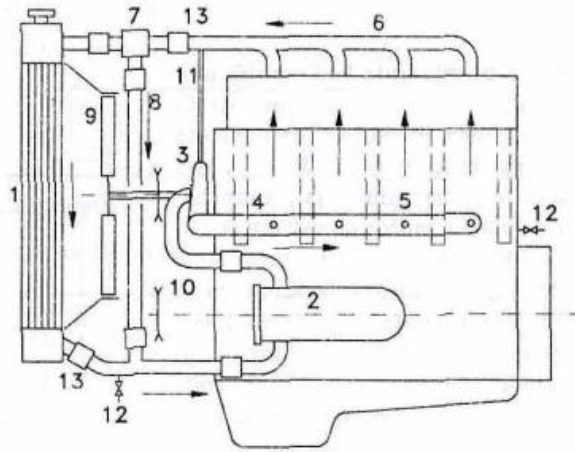
Tablica 3.5. VW, BASF i PENA rashladna sredstva, izvori [17]–[19]

| VW | BASF | PENA | Boja | Opis |
|--------|------|--------------|----------------|---|
| G11 | G48 | NF | Zelena / plava | EG + Inorganski inhibitori korozije (Si) ili Si - OAT |
| G12 | | | Crvena | EG + Si - OAT |
| G12+ | G30 | AL EXTRA | Roza / crvena | EG + Si - OAT |
| G12++ | G40 | | Roza | EG + Si - OAT |
| G13 | | BIO GREEN | Ljubičasta | Glicerin + Si - OAT |
| G12evo | G65 | | Ljubičasta | EG + PSi - OAT |

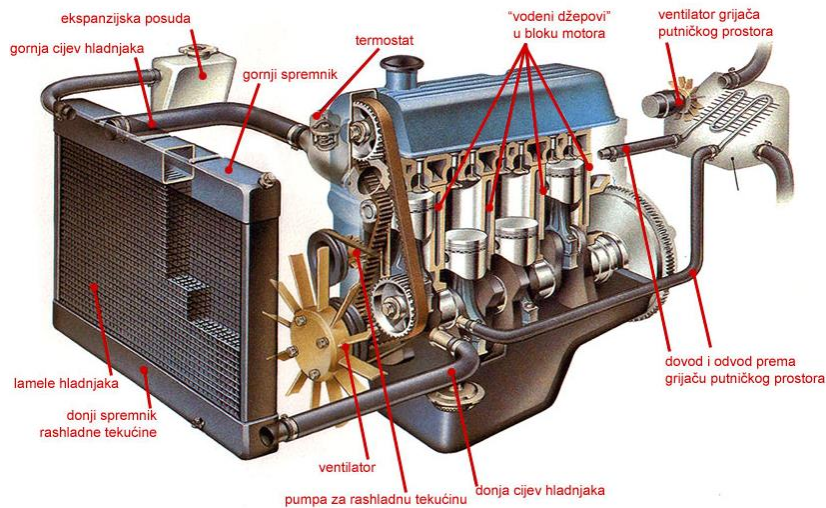
4. RASHLADNI SUSTAV OSOBNOG AUTOMOBILA

Rashladni je sustav zatvoreni sustav čija je primarna funkcija održavanje temperaturne razine motora s unutrašnjim izgaranjem u snošljivim granicama tijekom njegovog rada tako što omogućuje prijenos i hlađenje rashladne tekućine. Sastoji se od hladnjaka, ventilatora, pumpe rashladne tekućine, termostata, grijača putničkog prostora, cijevi i ekspanzijske posude.

Postupak hlađenja započinje u motoru gdje se rashladna tekućina grije zbog absorbiranja viška topline iz motora. Nakon hlađenja motora rashladna tekućina skuplja se u sabirniku (6) i prolazi u hladnjak (1) gdje ju hladi okolni zrak. Ako je hladnjak smješten na prednjoj strani automobila, tada kretanje automobila najčešće osigurava dostatan protok zraka. Kada se kretanjem ne može osigurati dostatan protok zraka, najčešće pri stajanju automobila ili polaganoj vožnji uzbrdicom u koloni te kada temperatura rashladne tekućine znatno poraste, tada se kreće pogoniti ventilator (9) koji se obično nalazi iza hladnjaka. Stalnu temperaturu rashladne tekućine održava termostat (7) koji rashladni sustav dijeli na duži i kraći krug. Kada temperatura rashladne tekućine prelazi 95 °C, termostat se otvara te rashladna tekućina prolazi kroz hladnjak dužim krugom, a kada je ispod 95 °C termostat ostaje zatvoren te rashladna tekućina prolazi kroz kraći krug (8) u kojemu se odmah vraća nazad u motor bez prolaska kroz hladnjak. Zatim tekućina prolazi kroz hladnjak ulja za podmazivanje (2) i hladi ulje za podmazivanje. U motorima manjih snaga nerijetko je dovoljno hlađenje ulja za podmazivanje u kućištu motora preko kojega struji zrak pa nema dodatnog hladnjaka za ulje. Iz pumpe za vodu (3) rashladna tekućina dolazi u motor preko sabirnika (4), a kontrolni otvori (5) osiguravaju podjednaki dotok tekućine na pojedine cilindre. Pri hlađenju motora rashladna se tekućina zagrijava čime postaje laganija i protiče prema gore. Opisanom prirodnom toku tekućine odgovara smjer protoka koji osigurava pumpa za vodu (11) na njenom najvišem mjestu. Postoji i mogućnost pražnjenja sustava preko slavina (12). U rashladnom sustavu prikazanom na slici 4.1. pogon ventilatora i pumpe za vodu osiguran je klinastim remenom od koljenastog vratila motora (10), no njihov se pogon može osigurati i drugim načinima [8]. Brojevi u zagradama prethodnoga teksta odnose se na oznake dijelova rashladnog sustava na slici 4.1..

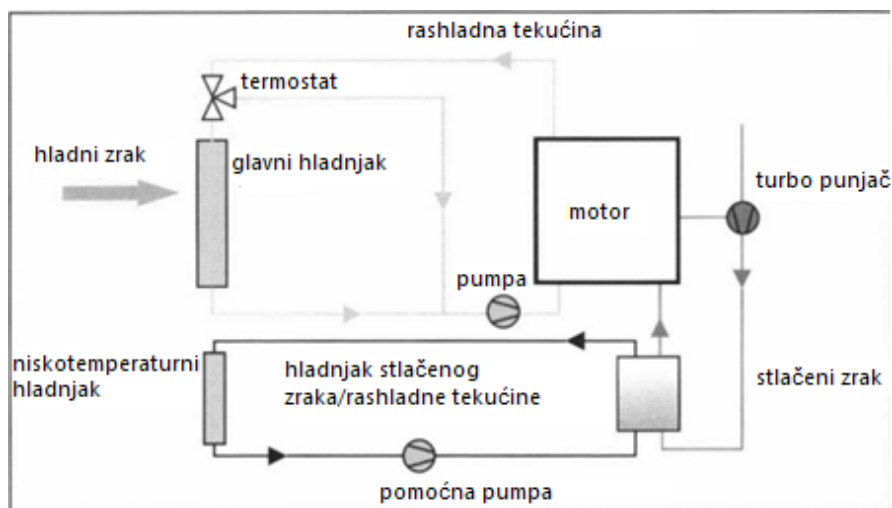


Slika 4.1. Protok rashladne tekućine rashladnim sustavom, izvor [8]



Slika 4.2. 3D prikaz rashladnog sustava motora s unutrašnjim izgaranjem, izvor [23]

Turbo punjenje s hlađenim stlačenim zrakom postalo je opći standard za dizelske motore automobila i teretnih vozila, a u posljednje vrijeme primjenu također pronalazi u benzinskim motorima, s ciljem povećanja gustoće snage motora i smanjenja potrošnje goriva i štetnih emisija. Povećanje gustoće snage postiže se smanjenjem temperature stlačenog zraka što se zauzvrat pretvara u veći izlaz snage motora zbog poboljšanog punjenja cilindra. Uz to, niža temperatura smanjuje toplinsko opterećenje motora i rezultira nižim sadržajem NO_x u ispušnim plinovima. Za hlađenje turbo punjača koristi se hladnjak stlačenog zraka. Preko njih stlačeni se zrak može hladiti na principu zrak – zrak ili zrak – rashladna tekućina. Oni se mogu nalaziti ispred, ispod ili pored hladnjaka rashladne tekućine, a mogu biti i potpuni odvojeni od ostatka rashladnog sustava (npr. područje blatobrana) [20].



Slika 4.3. Shematski prikaz rashladnog kruga za automobile s neizravnim hlađenjem usisnog zraka u odvojenom krugu niske temperature, izvor [20]

4.1. Hlađenje motora s unutrašnjim izgaranjem

Kao što znamo, rashladna tekućina zadužena je za hlađenje motora. Djeluje kroz dva osnovna dijela motora – blok i glavu motora. Blok motora je metalno kućište u kojemu se nalaze cilindri s klipovima, radilica i klipnjača. Pruža točke za montažu sustava punjenja, sustava pokretanja, prijenosa snage te obično ima nosače koji podržavaju cijeli pogonski sklop. Također, podržava glavu motora koja sadrži prostor za ventile, svjećice ili injektore goriva te komoru izgaranja [21].

Rashladna tekućina kroz blok i glavu motora cirkulira preko rashladnog plašta. U bloku motora dizajn rashladnog plašta varira o vrsti košuljice cilindra. Razlikujemo tri vrste košuljice cilindra – integrirana, suha i mokra košuljica. Blok motora može biti s otvorenim ili zatvorenim vrhom, ovisno o arhitekturi cilindra. Kod blokova sa zatvorenim vrhom rashladni plašt može biti zatvoren gornjom površinom bloka na koju se onda pričvršćuje glava motora, dok se kod blokova motora s otvorenim vrhom glava motora pričvršćuje na gornju površinu stjenke cilindra i na vanjsku stjenku, a rashladno sredstvo dolazi u izravan kontakt s glavom motora.

Kod integriranih košuljica cilindra, cilindrične stjenke su lijevane kao dio bloka motora. Cilindri se okružuju rashladnim plaštom koji se zauzvrat okružuje vanjskom stjenkom bloka. Ovakav dizajn smanjuje razmak između cilindra, skraćuje ukupnu duljinu bloka, pruža najkraću moguću aksijalnu duljinu cilindra, nudi prednost u dobrom prijenosu topline s površine cilindra na rashladno sredstvo te smanjenu iskrivljenost cilindričnog otvora u usporedbi s drugim pristupima. Najčešće pronalazi primjenu kod blokova od lijevanog željeza sa zatvorenim vrhom [21].

Suha košuljica cilindra izrađena je od odvojenog materijala u odnosu na blok motora te se umeće ili lijeva u kućište motora. Ne dolazi u kontakt s rashladnim sredstvom s obzirom da je potpuno obuhvaćena blokom. Time se smanjuje mogućnost curenja, ali se smanjuje i prijenos topline s košuljice kroz blok na rashladno sredstvo. Zbog toga je kontroliranje temperature izuzetno teško što dovodi do visokih temperatura prstenova klipova i deformacija cilindra. Ovakav pristup bio je uobičajen kod starijih kamionskih i traktorskih motora, ali se danas rijetko viđa. Može se koristiti sa zatvorenim i otvorenim blokovima [21] [22].

U motorima koji koriste mokru košuljicu cilindra, košuljice cilindra su pritisnute ili prilagođene u okolnu strukturu tako da su u izravnom kontaktu s rashladnim sredstvom te se zatvaraju na vrhu i dnu. Kako bi pružio potrebnu strukturalnu čvrstinu, lijevani blok uključuje stjenke koje razdvajaju rashladni plašt za svaki cilindar. Prednost košuljica ove vrste je kontrola temperatura bloka, ali takva prednost dolazi pod cijenom od povećane mogućnosti curenja rashladnog sredstva i povećanog razmaka između cilindara čime se i povećava ukupna dužina motora. Motori s mokrim košuljicama cilindara mogu se pronaći u većini teretnih motora i u nekim dizelskim komercijalnim automobilima [21].

Kao što vidimo, kod motora s integriranom košuljicom i suhom košuljicom rashladni je plašt otvoreni prolaz oko svih cilindara, dok kod motora s mokrom košuljicom svaki cilindar ima odvojeni rashladni plašt koji se napaja iz posebnog razvoda. Kako se najznačajnije toplinsko opterećenje bloka motora nalazi blizu gornjeg dijela cilindra i između susjednih cilindara, rashladni je plašt potrebno dizajnirati na način da se optimizira hlađenje tih dijelova. Protok rashladne tekućine kroz rashladni plašt mora biti visok, a količina rashladne tekućine mora biti minimalna radi smanjenja vremena zagrijavanja motora i poboljšavanja aktivacije katalizatora. Poželjno je zadržati površinu rashladnog plašta što manjom radi prostornog ograničenja, a opet je bitno održavati širinu rashladnog plašta takvom da se protok rashladne tekućine što ravnomjernije raspoređuje oko svakog cilindra, dok se izborom materijala bloka cilindra određuje visina rashladnog plašta [21].

Postoje tri načina prolaska rashladne tekućine kroz cilindar – serijski, paralelni i poprečni. Opisivat ćemo rashladne krugove u kontekstu jedne grupe cilindara. Motori s više grupa cilindara ne otvaraju dodatne mogućnosti rashladnih krugova, nego ponavljaju jedan od ovih krugova.

Serijskim protokom podrazumijeva se isporučivanje rashladne tekućine iz pumpe rashladne tekućine do prednjeg dijela bloka motora. Rashladna tekućina zatim protječe oko cilindra od prednjeg do stražnjeg dijela motora te se zatim prenosi u glavu motora gdje teče od stražnjeg prema

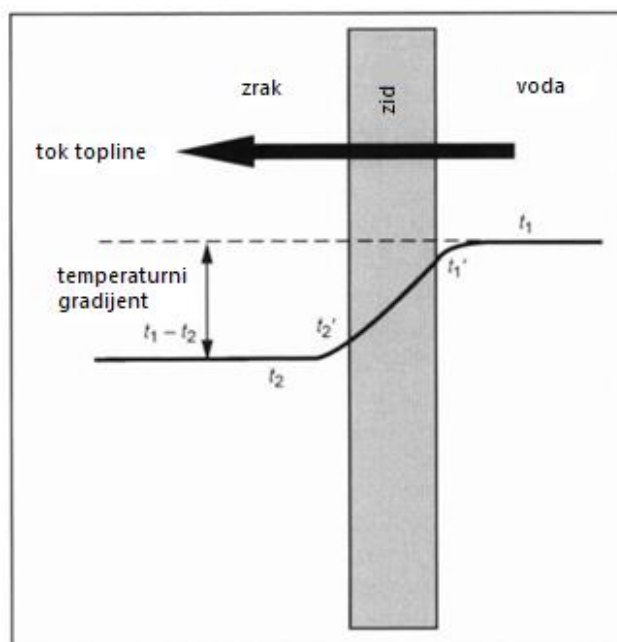
prednjem cilindru. Kako rashladna tekućine protječe motorom, tako se njena temperatura podiže zbog čega stjenka stražnjeg cilindra „vidi“ višu temperaturu rashladne tekućine nego stjenka prednjeg cilindra u bloku motora dok se u glavi motora događa obrnuto. Nastala se neravnoteža temperature djelomično nadoknađuje transferom malih dijelova rashladne tekućine iz bloka u glavu cilindra oko oboda svakog cilindra [21].

Pristup paralelnog protokom koristi se u vozilima s pogonom na prednjim kotačima i bočno postavljenim motorom. Paralelnim tokom rashladna tekućina ulazi u blok motora na jednom kraju motora gdje jedan dio odmah prelazi u glavu motora. Zatim rashladna tekućina protječe kroz dva paralelna puta od jednog kraja motora do drugoga, a izlazi kroz glavu cilindra na suprotnom kraju od ulaza. Osim što se broj potrebnih vanjskih instalacija za ovaj krug kod bočne instalacije smanjuje, prednost je i smanjenje temperature rashladne tekućine u glavi cilindra. Pri dizajniranju ovakvoga kruga hlađenja mora se osigurati jednak protok rashladne tekućine kroz blok i glavu motora [21].

Za smanjenje varijacije temperature između cilindara koristi se pristup poprečnog protoka. Pumpa rashladne tekućine opskrbljuje rashladnu tekućinu visokotlačnim vodenim razvodnikom koji je izlijevan duž duljine bloka motora. Iz tog se razvodnika rashladna tekućina dovodi u zaseban rashladni plašt koji okružuje svaki cilindar. Zatim se rashladna tekućina prenosi u glavu cilindra, ponovno iz prolaza koji okružuje svaki cilindar. Iz glave motora rashladna se tekućina skuplja u razvodniku niskog tlaka koji može biti zaseban razvodnik iznad glave motora ili razvodnik koji je izliven u glavu motora ili vrh bloka [21].

4.2. Hlađenje rashladne tekućine

Hlađenje rashladne tekućine odvija se preko hladnjaka. Zagrijana rashladna tekućina iz motora protječe u gornji spremnik hladnjaka te ulazi u cijevi oko kojih se nalaze tanke metalne trake. Kombinaciju cijevi i tankih metalnih traka nazivamo jezgrom hladnjaka preko koje se rashladna tekućina hladi izmjenom topline s okolnim zrakom. Nakon hlađenja, skuplja se u donjem spremniku odakle kreće nazad prema motoru [23].



Slika 4.4. Krivulja temperature za prijenos topline s vodene strane s višom temperaturom preko zida na zračnu stranu s nižom temperaturom, izvor [20]

Slikom 4.4. prikazan je prijenos topline između rashladne tekućine i okolnog zraka preko pregradnog zida kojeg možemo smatrati jezgrom hladnjaka. Temperatura t_1 predstavlja temperaturu rashladne tekućine, t_2 predstavlja temperaturu okolnog zraka, a t'_1 i t'_2 temperature površine s obje strane pregradnog zida. Izmijenjenu količinu topline računamo na sljedeći način [20]:

$$\dot{Q} = \alpha_1 \cdot A \cdot (t_1 - t'_1) = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (t'_1 - t'_2) = \alpha_2 \cdot A \cdot (t'_2 - t_2)$$

$$(t_1 - t'_1) = \frac{\dot{Q}}{\alpha_1 \cdot A}; (t'_1 - t'_2) = \frac{\dot{Q} \cdot \delta}{\lambda \cdot A}; (t'_2 - t_2) = \frac{\dot{Q}}{\alpha_2 \cdot A}$$

$$t_1 - t_2 = \frac{\dot{Q}}{A} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right) = \frac{1}{k} \cdot \frac{\dot{Q}}{A}$$

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (t_1 - t_2) \text{ [W]} \quad (4-1)$$

Iz formule (4-1) možemo primijetiti kako se prenesena količina topline povisuje s povećanjem površine hlađenja (A) preko koje se prenosi, a što se kosi s današnjom praksom smanjivanja veličine hladnjaka u automobilu radi uštede prostora. Kako bi povećali površinu hlađenja, a pri tome veličinu hladnjaka ostavili dovoljno malom, cijevima kojima protječe rashladna tekućina pričvršćujemo tanke metalne trake (rebra). Također je od velike važnosti da rebra koje se spajaju na cijevi kojima prolazi rashladna tekućina budu valovita zbog povećanja koeficijenta $\alpha_{1,2}$ što

ima pozitivan utjecaj na povećanje količine izmijenjene topline. Ranije su se rabili hladnjaci s bakrenim rebrima i mjedenim cijevima, no zamijenjeni su naprednijim aluminijskim legurama.

Problem dizajniranja optimalne veličine hladnjaka uz maksimalnu učinkovitost hlađenja, osim dodavanjem valovitih rebara za povećanje površine hlađenja, moguće je riješiti i pozicioniranjem gornjeg i donjeg spremnika. Spremnici hladnjaka mogu biti postavljeni na vrhu i dnu jezgre hladnjaka ili s lijeve i desne strane jezgre hladnjaka. Naravno, podrazumijeva se da je i položaj cijevi za protok rashladne tekućine različit za različite položaje spremnika. Kad se spremnici nalaze na vrhu i dnu jezgre, cijevi kroz koje prolazi rashladna tekućina postavljene su vertikalno, dok su kod spremnika koji se nalaze bočno te cijevi postavljene horizontalno. U automobilima se češće mogu pronaći hladnjaci s bočnim spremnicima i horizontalnim cijevima jer takva konstrukcija smanjuje ukupnu visinu hladnjaka i omogućava postavljanje hladnjaka pod položenije poklopce motora.

Kod automobila s automatskim mjenjačem na donji spremnik hladnjaka, tj. na spremnik iz kojega se rashladna tekućina odvodi iz hladnjaka, montira se i hladnjak ulja za automatski mjenjač. Tu do izražaja dolazi još jedna prednost hladnjaka s bočnim spremnicima. Naime, doda li se gornjem spremniku, tj. spremniku u koji rashladna tekućina ulazi u hladnjak, odvod, dobiva se hladnjak s dva temperaturna područja (visoko i nisko) jer se rashladna tekućina još jednom hladi protokom zraka kroz hladnjak. Visoko temperaturno područje ($\Delta t = 7 \text{ }^\circ\text{C}$) služi za hlađenje motora, dok nisko temperaturno područje ($\Delta t \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$) služi za hlađenje ulja za automatski mjenjač [24].

4.3. Reguliranje tlaka i odzračivanje sustava

Budući da je rashladni sistem automobila zatvoren sistem, povećanjem temperature rashladne tekućine dolazi do njene ekspanzije uzrokujući povećanje tlaka u sustavu što je nužno za podizanje točke vrelišta tekućine. Tlak u sustavu potrebno je regulirati zbog štete koje previsok tlak može prouzrokovati komponentama rashladnog sustava. Postoje azijski i europski pristup regulaciji tlaka.

Azijski proizvođači automobila koriste sistem s preljevnom posudom. Reguliranje tlaka postiže se čepom hladnjaka koji se pomoću preljevnog crijeva povezuje s preljevnom posudom u kojoj se uvijek nalazi atmosferski tlak. Čep hladnjaka tlak regulira pomoću podtlačnog i nadtlačnog ventila. Kada tlak u sustavu premaši određenu vrijednost, nadtlačni se ventil pomoću opruge otvara omogućavajući protok viška rashladne tekućine u preljevnu posudu čime se smanjuje tlak u rashladnom sustavu. Analogno tome, kada se u sustavu stvori podtlak (najčešće kada se motor ugasi), podtlačni se ventil, također pomoću opruge, otvara i dopušta rashladnoj

tekućini iz preljevne posude protok nazad u rashladni sustav. Vrijednosti tlaka pri kojoj se ventili otvaraju ovise o površini ventila i koeficijentu opruge. Ventili uobičajeno ostaju zatvoreni dok se ne premaši vrijednost tlaka u sustavu od 1.4 bara [8]. Ovakav sustav reguliranja tlaka također pomaže pri sprječavanju pojave kavitacije. Kavitacija je pojava stvaranja i raspadanja mjehurića ispunjenih parom unutar tekućine. Ona se pojavljuje kada je lokalni tlak (tlak unutar tekućine) niži od zasićenog tlaka pare koji odgovara temperaturi rashladne tekućine ili kad je temperatura veća od zasićene temperature pare koja odgovara tlaku rashladne tekućine. Generirani zračni mjehurići teku duž zidova površine i sudaraju se s drugim mjehurićima kako bi formirali veće mjehuriće. Protokom tekućine nastali mjehurići odnose se na mjesta s višim tlakom gdje i implodiraju. Tijekom implozije okolna tekućina popunjava središte mjehurića čime se tlak naglo povisuje. Time se stjenke cilindra i pumpa rashladne tekućine izlažu ekstremno visokom tlaku što može prouzročiti štetu u rashladnom sustavu. Kada je otvoren nadtladni ventil čepa hladnjaka, niži protok rashladne tekućine kroz preljevno crijevo omogućuje mjehurićima pare uzdizanje prema površini i tako se uklanjaju iz rashladnog sustava skupljajući se u preljevnj posudi. Na isti način se iz sustava odvođe i mjehurići zraka koji se nakupljaju tijekom punjenja sustava rashladnom tekućinom. Mjehurići zraka ne uzrokuju toliko veliku štetu kao mjehurići pare, ali ometanjem cirkulacije rashladne tekućine smanjuju učinak hlađenja motora [21].

Europski proizvođači automobila preferiraju koristiti ekspanzijsku posudu u rashladnim sustavima svojih automobila. Ekspanzijska posuda se, uz preljevnu cijev, još spaja na sporedni tok u povratni vod hladnjaka ili na usis pumpe sa samo jednom cijevi [24]. Povišenje tlaka u sustavu zagrijavanjem rashladne tekućine se nadoknađuje povećanjem volumena tekućine u ekspanzijskoj posudi. Slično tome, kada se u sustavu snižava tlak, višak se rashladne tekućine iz ekspanzijske posude preljeva nazad u sustav. Kako je ekspanzijska posuda dio zatvorenog rashladnog sustava, u idealnim uvjetima, tlak u njoj jednak je tlaku sustava. Zbog toga, kada volumen rashladne tekućine prelazi maksimalni kapacitet ekspanzijske posude, možemo zaključiti da je tlak u sustavu kritičan. Da bi se spriječilo izlivanje tekućine van ekspanzijske posude i uništavanje komponenti sustava, koristi se čep s ventilima koji zatvara posudu. Iste je konstrukcije kao i čep hladnjaka, samo se njime ne propušta rashladna tekućina nego zrak. Kada tlak u sustavu dostiže kritične vrijednosti (1.4 bar), kroz nadtladni ventil se otpušta zrak iz sustava te se tlak izjednačava s atmosferskim. Analogno tome, kada se snižava tlak u sustavu, otvara se podtladni ventil koji propušta zrak u sustav. Ekspanzijska se posuda nalazi na najvišoj točki sustava te se zbog toga i u njoj, kao i u preljevnj posudi, nakupljaju mjehurići zraka i pare koji se odzračuju. Prednost sustava s ekspanzijskom posudom naspram sustava s preljevnj posudom je ta da ekspanzijskom

posudom rashladna tekućina protječe kada protječe i hladnjakom, čime se sustav odzračuje češće nego kada rashladna tekućina prolazi u posudu samo kada je nadtladni ventil otvoren. Time se bolje sprječava opasnost od pojave kavitacije jer nema podtlaka na usisnoj strani pumpe i efektivnije se hladi motor jer se i češće uklanjaju mjehurići zraka koji ometaju cirkulaciju rashladne tekućine kroz sustav.



Slika 4.5. Čep s ventilima

4.4. Pumpa rashladne tekućine

Zadatak pumpe rashladne tekućine je osigurati protok rashladne tekućine iz hladnjaka u blok i glavu motora. Kad motor radi, pumpa usisava rashladnu tekućinu iz hladnjaka i gura je u blok i glavu motora kako bi mogla obaviti svoju funkciju absorbiranja viška topline nastale izgaranjem goriva. U automobilima se gotovo univerzalno koriste centrifugalne pumpe. Rotacijom impelera u kućištu centrifugalne pumpe stvara se usis niskog tlaka na ulazu pumpe koji povlači rashladnu tekućinu u središte impelera. Djelovanjem centrifugalne sile tekućina izlazi iz impelera kroz vrhove lopatica te se skuplja u spiralnom lijevku koji se proteže po obodu kućišta pumpe s rastućom površinom poprečnog presjeka prema izlazu pumpe. Skupljanjem u spiralnom lijevku, tekućina se usporava, pretvarajući svoju kinetičku energiju u statički tlak. Tlak se u spiralnom lijevku povisuje kako impeler rotacijom nastavlja izbacivati tekućinu kroz vrhove lopatice što uzrokuje tjeranje rashladne tekućine prema izlazu pumpe i u daljnji prolazak rashladnim sustavom. Pogon impelera pumpe može biti, kao i pogon ventilatora, mehanički ili električni. Impeler se nalazi na osovini koja se spajanjem ili remenicom koju okreće koljenasto vratilo (pomoću klinastog ili zupčastog remena) ili električnim istosmjernim motorom okreće u kućištu kugličnih ležajeva. Iako električne pumpe nude niz prednosti nad mehaničkim pumpama (kao što su precizna kontrola brzine, tiši rad i veća učinkovitost), one nisu standard u današnjim automobilima zbog visokog troška i loše pouzdanosti.

4.5. Regulacija temperature rashladne tekućine

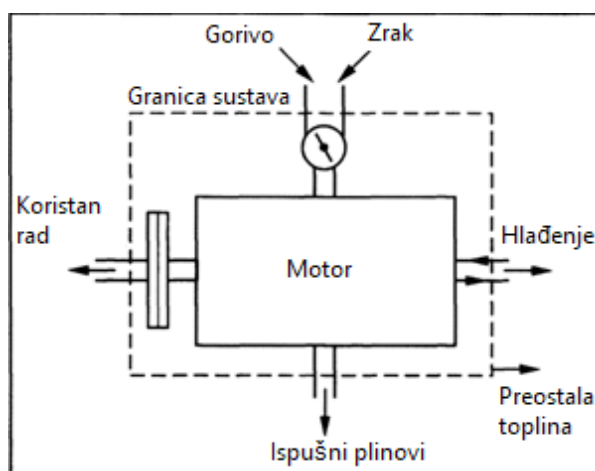
Za zagrijavanje i održavanje konstante vrijednosti temperature rashladne tekućine u rashladnom sustavu koristi se termostat. Termostat je regulator temperature tekućine koji, ovisno o vrijednosti temperature rashladne tekućine, mijenja protok rashladne tekućine u rashladnom sustavu između velikog i malog rashladnog kruga motora. Uobičajeno se postavlja na izlazu iz motora jer tada otpori protjecanja u termostatu ne utječu na pad tlaka ispred crpke, pa je smanjena mogućnost pojave kavitacije [8]. Najčešća izvedba termostata u modernim automobilima je termostat s dvostrukim ventilom. Kod njega se porastom temperature otvara veliki, a istodobno zatvara mali rashladni krug. Rashladna tekućina u hladnom motoru struji u malom krugu – od motora prema zatvorenom termostatu, pa kroz kratkospojno crijevo prema pumpi i nazad u motor. U velikom krugu, umjesto kroz kratkospojno crijevo, rashladna tekućina protječe (kroz manje ili više otvoren termostat) u hladnjak [24].

Otvaranje i zatvaranje termostata kontrolira se pomoću dilatacijskog tijela kojeg čini čvrsto metalno kućište napunjeno voskom. Radni klip obložen je gumenom membranom te se jednim krajem utiskuje u vosak, a drugim krajem čvrsto veže za kućište. Volumen voska se skokovito povećava pri porastu temperature jer prelazi u tekuće stanje. Tada metalno kućište potiskuje otvor ventila kratkospojnog crijevi čime se otvara ventil hladnjaka, a zatvara ventil kratkospojnog crijeva. Pri vrijednosti temperature od ≈ 95 °C, prolaz prema hladnjaku je u potpunosti otvoren. Kako se vosak hladi, opruga potiskuje kućište na radni klip čime se ventil kratkospojnog crijeva otvara, a ventil hladnjaka zatvara. Dilatacijsko tijelo se tijekom rada motora nalazi u ravnoteži, tako da vrijednost temperature rashladne tekućine oscilira u uskom rasponu vrijednosti (gotovo konstantna) [24].

Postoji i električna varijacija termostata. Kod električnih termostata, dilatacijsko se tijelo dodatno oprema električnim grijačem kojim upravlja elektronički sklop na temelju krivulja graničnih područja važnih parametara motora kao što su temperatura rashladne tekućine, radna temperatura motora, okolna temperatura i opterećenje motora. Električni termostati su učinkovitiji te se zato njihovim korištenjem smanjuje potrošnja goriva i emisija štetnih plinova [24].

5. ENERGETSKA BILANCA MOTORA S UNUTRAŠNJIM IZGARANJEM

Energetska bilanca pruža detaljan pregled kako se toplinska energija dobivena izgaranjem goriva obrađuje i troši tijekom prolaska motorom prateći njenu putanju kroz različite komponente motora, tj. kako se dobivena toplinska energija koristi za obavljanje korisnog rada te kako se gubi kroz različite oblike gubitaka. Njenim analiziranjem identificiraju se područja u kojima se može poboljšati iskorištenje toplinske energije radi povećanja ukupne učinkovitosti motora. Energetska se bilanca motora određuje na temelju vrijednosti dobivenih eksperimentom.



Slika 5.1. Tokovi energije u motoru s unutrašnjim izgaranjem, izvor [20]

Ekperiment se odvija tako što se motor pogoni tijekom određenog vremena pri određenoj brzini u stacionarnim uvjetima. Prije nego što motor započne s radom, utvrđuje se količina goriva u njemu. To je nužno kako bi se mogao odrediti protok mase goriva pomoću kojeg možemo izračunati stopu oslobađanja toplinske energije nastale izgaranjem goriva (EFF) na sljedeći način:

$$\dot{V}_f = \frac{\Delta V_f}{\Delta t} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (5-1)$$

$$\dot{m} = \rho_f \cdot \dot{V}_f \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (5-2)$$

$$EFF = \dot{m}_f \cdot H_f \text{ [kW]} \quad (5-3)$$

gdje je:

- EFF – stopa oslobađanja toplinske energije nastale izgaranjem goriva [kW]
- \dot{m}_f – maseni protok goriva $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$
- H_f – donja ogrjevna vrijednost goriva $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right]$

Dio nastale toplinske energije pretvara se u korisni rad, a ostatak se gubi emisijom ispušnih plinova, odnosi rashladnom tekućinom ili se svrstava pod ostale toplinske gubitke. Kako bi se mogao ustanoviti postotak toplinske energije koji se pretvara u korisni rad, na izlazu se motora pomoću dinamometra mjeri okretni moment. Produkt okretnog momenta i kutne brzine je snaga kočenja motora koja predstavlja pretvorbu toplinske energije nastale izgaranjem goriva u korisni rad motora. Također se može izračunati i specifična potrošnja goriva kako bi se moglo razaznati koliko učinkovito motor koristi gorivo za proizvodnju korisnog rada.

$$BP = \frac{2\pi \cdot N \cdot \tau}{60} \text{ [kW]} \quad (5-4)$$

$$sfc = \frac{\dot{m}_f}{BP} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right] \quad (5-5)$$

gdje je:

- BP – snaga kočenja [kW]
- N – brzina rotacije [min^{-1}]
- τ – okretni moment [Nm]
- sfc – specifična potrošnja goriva $\left[\frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right]$

Nakon određivanja stope oslobađanja toplinske energije i snage kočenja motora, kako bi se kompletirala energetska bilanca motora, potrebno je odrediti gubitke toplinske energije emisijom ispušnih plinova i odvođenjem rashladnom tekućinom te razne toplinske gubitke. Količina toplinske energije izgubljene emisijom ispušnih plinova određuje se pomoću masenog protoka ispušnih plinova, specifičnog toplinskog kapaciteta ispušnih plinova, temperature okoline i temperature na ulazu ispuha. Specifični toplinski kapacitet ispušnih plinova ovisi o sastavu tih plinova, tj. koji se elementi i spojevi nalaze u ispušnim plinovima. Uobičajeno se za izračun specifičnog toplinskog kapaciteta koriste vrijednosti za česte komponente ispušnih plinova kao što su dušik (N_2), kisik (O_2), ugljikov dioksid (CO_2), vodena para (H_2O), te razni spojevi sumpora (SO_x), dušikovih oksida (NO_x) i ugljikovih monoksida (CO).

$$c_{pg} = \sum(c_i \cdot c_{pi}) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (5-6)$$

$$\dot{m}_g = \dot{m}_a + \dot{m}_f \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (5-7)$$

$$E_{ex} = \dot{m}_g \cdot c_{pg} \cdot (T_{gci} - T_{amb}) \text{ [kW]} \quad (5-8)$$

gdje je:

- c_{pg} – specifični toplinski kapacitet ispušnih plinova $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$
- c_i – maseni udio svake komponente u smjesi [%]
- c_{pi} – specifični toplinski kapacitet svake pojedine komponente $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$
- \dot{m}_g – maseni protok ispušnih plinova $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
- \dot{m}_a – maseni protok zraka $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
- E_{ex} – izgubljena toplinska energija emisijom ispušnih plinova [kW]
- T_{gci} – temperatura na ulazu ispuha [K]
- T_{amb} – temperatura okoline [K]

Za određivanje količine toplinske energije odvedene rashladnom tekućinom potrebno je tijekom eksperimenta pratiti temperaturu na ulazu motora, tj. izlazu pumpe, i na izlazu motora te ustanoviti maseni protok rashladne tekućine kroz rashladni plašt koji se mjeri pomoću protokomjera. Posebnu pažnju treba obratiti na specifični toplinski kapacitet rashladne tekućine jer on ovisi o omjeru antifrizu i destilirane vode sadržane u rashladnoj tekućini i temperaturi rashladne tekućine, kao što možemo vidjeti s grafa na slici 3.2.. Sljedeći će se izračun količine toplinske energije odvedene rashladnom tekućinom odnositi na 50 : 50 omjer etilen-glikola i destilirane vode u rashladnoj tekućini.

$$E_{cw} = \dot{m}_{cw} \cdot \left(\frac{c_{pw} + c_{p(C_2H_6O_2)}}{2} \right) \cdot (T_{wi} - T_{wo}) \text{ [kW]} \quad (5-9)$$

gdje je:

- E_{cw} – toplinska energija izgubljena odvođenjem rashladnom tekućinom [kW]
- \dot{m}_{cw} – maseni protok rashladne tekućine rashladnim plaštom $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
- c_{pw} – specifični toplinski kapacitet vode $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$
- $c_{p(C_2H_6O_2)}$ – specifični toplinski kapacitet etilen-glikola $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$
- T_{wi} – temperatura rashladne tekućine na ulazu motora [K]
- T_{wo} – temperatura rashladne tekućine na izlazu motora [K]

Naposljetku, određuju se ostali toplinski gubici. Njima pripadaju gubici nastali trenjem klipova, pumpanjem zraka, gubici nastali konvekcijom i radijacijom itd.. Oni se ne mogu direktno odrediti, ali se mogu izračunati. Kada se govori o snazi motora, tj. nazivnoj snazi, razni toplinski gubici se zbrajaju sa snagom kočenja.

$$E_{misc} = EFF - (BP + E_{ex} + E_{cw}) \text{ [kW]} \quad (5-10)$$

- E_{misc} – ostali toplinski gubici [kW]

Energetska se bilanca motora izražava u postotcima i najčešće prikazuje Sankeyevim dijagramom. Primjer energetske bilance motora možemo vidjeti na slici 5.2..



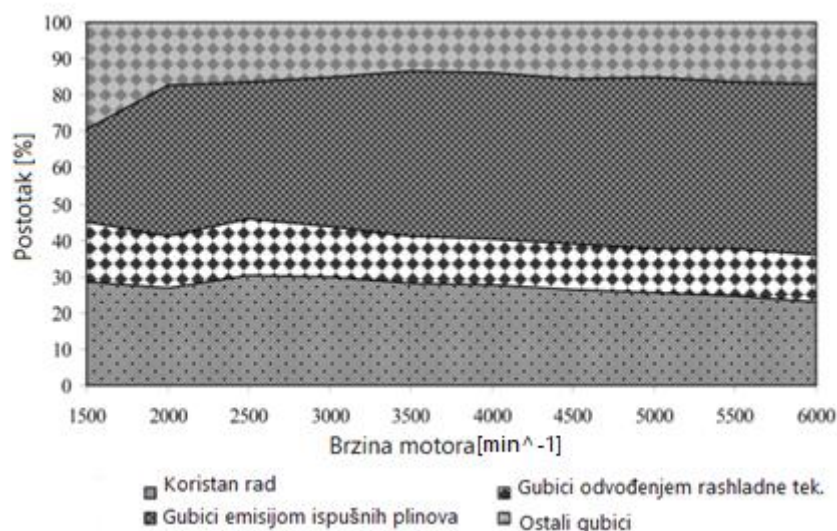
Slika 5.2. Energetska bilanca motora s unutrašnjim izgaranjem, izvor [25]

Promatrajući vrijednosti prikazane dijagramom na slici 5.2. možemo primijetiti da se otprilike trećina generirane toplinske energije u motoru odvodi rashladnom tekućinom. Prikazane vrijednosti konzistentne su s vrijednostima koje odgovaraju benzinskim motorima, ali se u kontekstu odvođenja generirane toplinske energija rashladnom tekućinom one značajno ne mijenjaju kada se promatraju dizelski motori jer se, u usporedbi s dizelskim motorima, manjak toplinske energije koja se pretvara u korisni rad kod benzinskih motora nadoknađuje povećanom emisijom ispušnih plinova. Također, ove su vrijednosti važeće za neku određenu brzinu motora, pa se postavlja pitanje mijenja li se postotak količine odnesene toplinske energije rashladnom tekućinom promjenom brzine motora?

Ameri, et.al. [26] su eksperimentalno određivali energetska bilancu četverocilindričnog, četverotaktnog benzinskog motora s unutrašnjim izgaranjem Iran Khodro XU7 JPL3 1.8L pri različitim brzinama. Varijacija brzine motora bila je od 1500 min^{-1} do maksimalne brzine od 6000 min^{-1} u koracima po 500 min^{-1} , a temperatura rashladne tekućine (koja se sastoji od 50 % etilenglikola i 50% vode) na ulazu motora postavljena je na $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrijednosti korisnog rada i gubitaka toplinske energije izračunate na temelju rezultata eksperimenta prikazane su tablicom 5.1. i grafom na slici 5.3..

Tablica 5.1. Rezultati eksperimenta, izvor [26]

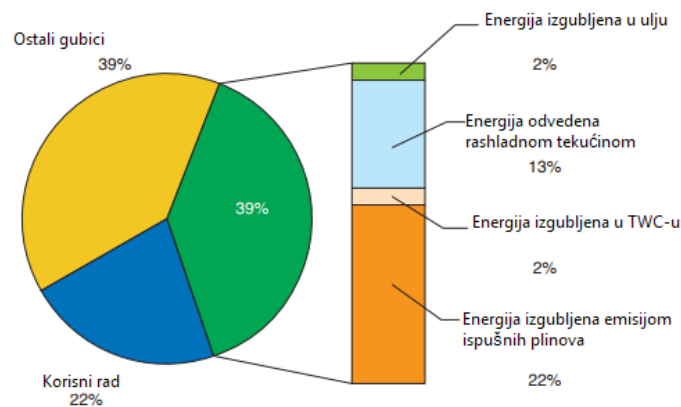
| N [min ⁻¹] | EFF [kW] | BP [kW] | E _{ex} [kW] | E _{cw} [kW] | E _{misc} [kW] | BP [%] | E _{ex} [%] | E _{cw} [%] | E _{misc} [%] |
|---------------------------|-------------|------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1500 | 70.57 | 20.03 | 17.86 | 11.83 | 20.85 | 28.38 | 25.31 | 16.76 | 29.54 |
| 2000 | 102.20 | 27.57 | 42.42 | 14.37 | 17.84 | 26.97 | 41.50 | 14.06 | 17.46 |
| 2500 | 131.27 | 39.93 | 49.67 | 20.20 | 21.47 | 30.42 | 37.84 | 15.39 | 16.35 |
| 3000 | 155.29 | 46.07 | 63.60 | 21.86 | 23.77 | 29.66 | 40.95 | 14.08 | 15.31 |
| 3500 | 185.06 | 52.12 | 84.31 | 23.73 | 24.91 | 28.16 | 45.56 | 12.82 | 13.46 |
| 4000 | 211.30 | 58.09 | 97.81 | 26.54 | 28.86 | 27.49 | 46.29 | 12.56 | 13.66 |
| 4500 | 235.35 | 62.51 | 106.89 | 28.85 | 37.10 | 26.56 | 45.42 | 12.26 | 15.76 |
| 5000 | 258.40 | 66.52 | 120.87 | 31.36 | 39.65 | 25.74 | 46.78 | 12.14 | 15.35 |
| 5500 | 272.8 | 67.71 | 125.01 | 34.94 | 45.14 | 24.82 | 45.83 | 12.81 | 16.55 |
| 6000 | 296.56 | 68.65 | 139.27 | 38.23 | 50.42 | 23.15 | 46.96 | 12.89 | 17.00 |



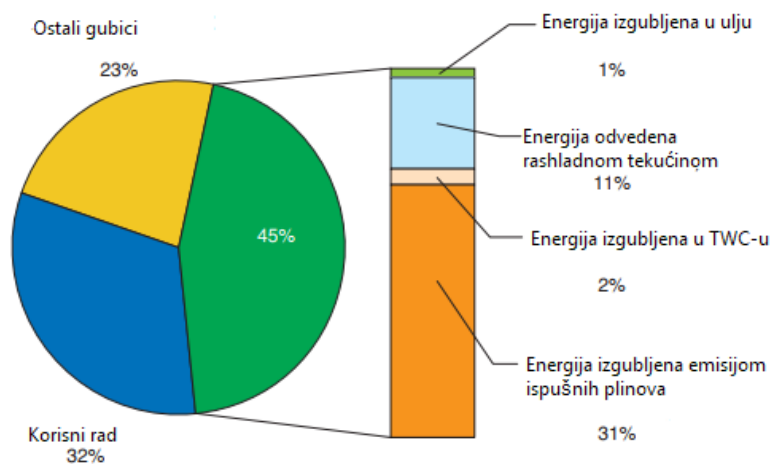
Slika 5.3. Energetska bilanca motora s unutrašnjim izgaranjem pri različitim brzinama, izvor [26]

Iz rezultata istraživanja vidljivo je da se postotak količine topline odvedene rashladnom tekućinom smanjuje porastom brzine motora do brzine od 5500 min⁻¹ gdje se počinje relativno zanemarivo povećavati. Zapažamo da se postotci količine topline odvedene rashladnom tekućinom prikazani dijagramom na slici 5.2. i postotci dobiveni eksperimentom znatno razlikuju. Pretpostavljamo da razlika u vrijednostima proizlazi iz toga što se u eksperimentu kojeg su proveli Ameri, et.al. motor nalazio u testnom okruženju, a ne u automobilu, pa pretpostavljamo da su i

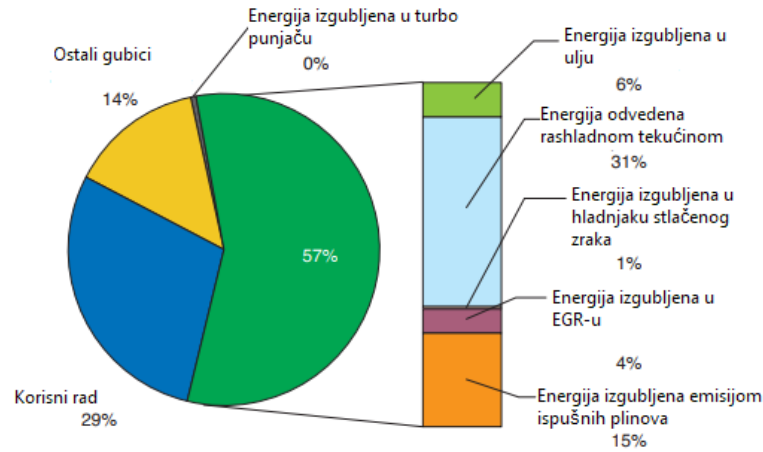
gubici konvekcijom veći zbog direktnog izlaganja motora prema okolišu. Također uzimamo u obzir da je u ovom eksperimentu motor radio pod maksimalnim opterećenjem. Da bismo utvrdili raspon vrijednosti postotka količine topline odvedene rashladnom tekućinom, proanalizirati ćemo i rezultate eksperimenta određivanja energetske bilance motora s unutrašnjim izgaranjem kojeg su proveli Bourhis i Leduc [27]. Oni su određivali energetske bilancu trocilindričnog benzinskog motora zapremnine 1 L i četverocilindričnog dizelskog motora zapremnine 1.6 L pri dvije različite radne točke djelomičnog opterećenja koje su reprezentativne za NEDC ciklus. Rezultate njihovog istraživanja možemo vidjeti na slikama 5.4., 5.5., 5.6. i 5.7..



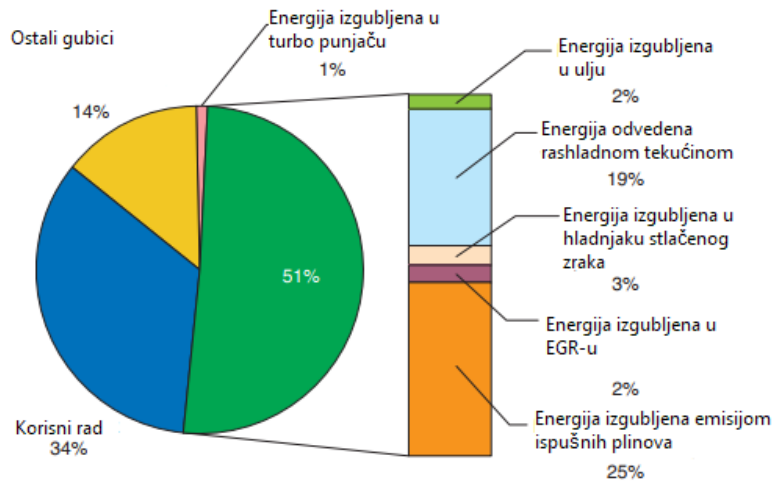
Slika 5.4. Energetska bilanca benzinskog motora s unutrašnjim izgaranjem pri brzini od 2000 min^{-1} , izvor [27]



Slika 5.5. Energetska bilanca benzinskog motora s unutrašnjim izgaranjem pri brzini od 3500 min^{-1} , izvor [27]



Slika 5.6. Energetska bilanca dizelskog motora s unutrašnjim izgaranjem pri brzini od 2000 min^{-1} , izvor [27]



Slika 5.7. Energetska bilanca dizelskog motora s unutrašnjim izgaranjem pri brzini od 3500 min^{-1} , izvor [27]

Analizirajući energetske bilance motora s unutrašnjim izgaranjem možemo zaključiti da postotak količine topline odvedene rashladnom tekućinom varira u rasponu od 12% do 31%. Također, rezultati eksperimenta kojeg su proveli Bourhis i Leduc potvrđuju da se povećanjem brzine motora postotak količine topline odvedene rashladnom tekućinom smanjuje.

6. ANALIZA OSNOVNIH SVOJSTAVA RASHLADNE TEKUĆINE

Rashladna tekućina postepeno degradira uslijed kontinuiranih ciklusa grijanja i hlađenja te interakcijom s metalnim dijelovima motora. Ovaj je proces neizbježan i njime rashladna tekućina gubi svojstva koja su dobivena dodavanjem antifrizu (snižena točka ledišta, povišena točka vrelišta, zaštita od korozije itd.) čime se ugrožava optimalna učinkovitost i dugotrajnost motora. S toga je povremeno testiranje svojstava rashladne tekućine u rashladnom sustavu nužno kako bi se izbjegle navedene negativne posljedice. Za provjeru svojstava rashladne tekućine generalno se provode tri testa – vizualni test, testiranje pH vrijednosti te testiranje točke ledišta. Vizualnim testom, kao što i samo ime implicira, promatra se izgled rashladne tekućine uzorkovane iz ekspanzijske ili preljevne posude. Ako je boja uzorkovane rashladne tekućine tamnija od boje korištenog koncentrata antifrizu te ako se na dnu nalaze komadi hrđe ili krhotine, može se ustanoviti da je rashladna tekućina znatno degradirala. Testiranjem pH vrijednosti utvrđuje se kiselost rashladne tekućine. Poželjno je da se vrijednosti očitavanja nalaze u intervalu između 8.5 i 10 na pH skali jer tada rashladna tekućina nije kisela (< 7 na pH skali) i ne predstavlja prijetnju komponentama rashladnog sustava kao što su brtve i gumena crijeva. Test točke ledišta će biti proveden i detaljnije objašnjen u sljedećem potpoglavlju. Ako se testiranjima dobiju nezadovoljavajući rezultati, potrebno je provesti zamjenu rashladne tekućine u automobilu koja će također biti detaljnije objašnjena u sljedećim potpoglavljima.

6.1. Određivanje točke ledišta rashladne tekućine

Snižena točka ledišta jedno je od ključnih svojstava koje se dobiva dodavanjem antifrizu rashladnoj tekućini. Ona, kao i većina ostalih svojstava dobivena dodavanjem antifrizu, postepenom degradacijom rashladne tekućine se gubi. To predstavlja veliki problem jer tijekom zimskih mjeseci, pogotovo kada su vanjske temperature niže od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, dolazi do opasnosti smrzavanja vode u rashladnom sustavu čime može doći do pucanja komponenti sustava. Zbog toga je preporuka provjeriti točku ledišta rashladne tekućine u rashladnom sustavu prije nego što takve temperature nastupe. Njome se također može odrediti i koncentracija antifrizu u rashladnoj tekućini koja, kako smo i ranije spomenuli, ima značajan utjecaj i na ostala svojstva rashladne tekućine, i točka vrelišta rashladna tekućine (povišenom točkom vrelišta sprječava se pojava kavitacije i isparavanje tekućine). U slučaju da se testiranjem odredi nezadovoljavajuća točka ledišta, ne mora se nužno mijenjati rashladna tekućina u sustavu, nego se može i samo doliti koncentrat antifrizu dok se ne dobije zadovoljavajuća temperatura točke ledišta.

U sljedećem ćemo eksperimentu mjeriti točku ledišta devet uzoraka rashladne tekućine s različitim sadržanim koncentracijama destilirane vode i antifrizu (10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20 i 90 : 10) i uzorku čistog antifrizu pomoću refraktometra i hidrometra s plovkom. Svi se uzorci nalaze u plastičnim bočicama od 100 ml te se svi prikazani omjeri odnose na volumni udio destilirane vode i antifrizu sadržanih u uzorku rashladne tekućine. Korišteni antifriz je koncentrat antifrizu G12+ standarda hrvatskog proizvođača auto kozmetike PENA nazvan „AL EXTRA“. Nakon mjerenja točke ledišta svih uzoraka oboma instrumentima, uspoređivat ćemo dobivene rezultate s vrijednostima prikazanim grafom na slici 3.1. kako bismo razlučili koja metoda mjerenja pruža točne rezultate i bolju cjenovnu vrijednost s obzirom da cijena ova dva instrumenta znatno varira.



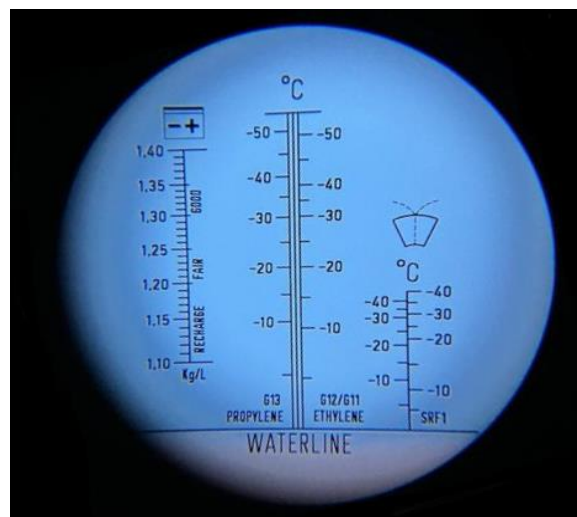
Slika 6.1. Uzorci rashladne tekućine od 100 ml sa različitim volumnim udjelima destilirane vode i antifrizu

Prvo mjerenje obavlja se refraktometrom. Refraktometar je mjerni instrument koji se koristi za određivanje indeksa loma svjetlosti materijala. Budući da je indeks loma otopina proporcionalan njihovoj koncentraciji, refraktometrom nam je omogućeno određivanje udjela antifrizu u rashladnoj tekućini. Čine ga svjetlosni filtar, kalibracijski vijak, podešavač oštine, sklop glavne prizme, okular i gumena drška. Prolaskom snopa svjetlosti kroz uzorak, on se lomi pod određenim kutom te daljnjim prolaskom kroz prizmu se taj lom pojačava kako bi bio primjetniji. Nakon izlaska snopa svjetlosti iz prizme, formira se točka na skali koja prikazuje koliko je svjetlost lomljena. Time se može saznati nešto o promatranoj tekućini, ovisno o postavci skale, kao u ovome primjeru točka ledišta rashladne tekućine. Prije nego što se započne s mjerenjem točke ledišta rashladne tekućine, potrebno je kalibrirati refraktometar. Prvo otvaramo svjetlosni filtar da bismo mogli staviti dvije kapi destilirane vode na prizmu, zatim zatvaramo svjetlosni filtar i uzorak ostavljamo na 30 sekundi da se prilagodi okolnoj temperaturi refraktometra. Potom refraktometar na strani gdje se nalazi svjetlosni filtar stavljamo pred izvor svjetlosti. Za to ćemo vrijeme kroz okular promatrati kružno polje (gornji dio polja je plav, a donji dio polja je bijel) u kojemu se nalazi skala te ćemo pomoću podešavača oštine povećati oštrinu

kružnog polja kako bismo dobili jasniju sliku. Kalibraciju refraktometra završavamo kada okretanjem kalibracijskog vijka postavimo granicu između dvaju dijela polja na liniju koja je označena kao „WATERLINE“. Kada ustanovimo da je refraktometar kalibriran, mekom ćemo krpom obrisati prizmu i na nju staviti dvije kapi testnog uzorka rashladne tekućine. Zatim ponovno stavljamo refraktometar sa strane gdje se nalazi svjetlosni filtar pred izvor svjetlosti te kroz okular promatramo promjenu granica između dvaju dijela polja. Granica između dvaju dijela polja sada će se nalaziti na skali te će predstavljati točku leđišta uzorka rashladne tekućine. Očitane vrijednosti bilježimo i proces ponavljamo za ostale uzorke.



Slika 6.2. Refraktometar BAHCO 3046-REF



Slika 6.3. Kalibrirana skala vidljiva u okularu refraktometra

Drugo mjerenje obavljamo hidrometrom s plovkom. Hidrometar s plovkom je mjerni instrument koji se koristi za mjerenje relativne gustoće između plovka i rashladne tekućine na principu Arhimedovog zakona. Rashladnu tekućinu izvlačimo iz posudice pumpicom pomoću koje

se stvara vakuum potreban za usis rashladne tekućine u stakleno kućište hidrometra u kojem se nalazi temperaturna ljestvica s plovkom na dnu. Nakon što rashladna tekućina dospijeva u stakleno kućište, temperaturna ljestvica s plovkom na dnu pluta na njenoj površini djelomično uronjena. Arhimedovim zakonom znamo da je uzgon koji djeluje na uronjeno tijelo jednak težini tekućine koja je istisnuta tijelom. U slučaju hidrometra s plovkom, uzgon koji djeluje na plovak jednak je težini tekućine koju plovak istisne. Njegovim se djelovanjem omogućuje da plovak pluta na površini i da se uranja do dubine koja odgovara gustoći rashladne tekućine. Što je gustoća tekućine veća, plovak se manje u nju uranja. Kako je specifična gustoća etilen-glikola veća od specifične gustoće vode, možemo zaključiti da su rashladne tekućine koje sadrže veći volumni udio antifrizu gušće nego tekućine koje sadrže manji volumni udio antifrizu. To bi značilo da će plovak biti dublje uronjen u rashladnim tekućinama koje sadrže manji volumni udio antifrizu. Prema tome podatku je i dizajnirana temperaturna ljestvica na čijem se dnu nalazi plovak omogućavajući nam očitavanje točke ledišta rashladne tekućine u ovisnosti o dubini na kojoj se plovak nalazi.



Slika 6.4. Hidrometar s plovkom



Slika 6.5. Temperaturna ljestvica s plovkom na dnu

Rezultati mjerenja refraktometrom i hidrometrom s plovkom te odgovarajuće vrijednosti s grafa na slici 3.1. prikazani su tablicom 6.1. u kojoj su t_1 označene vrijednosti izmjerene refraktometrom, t_2 vrijednosti izmjerene hidrometrom, a t_3 vrijednosti s grafa na slici 3.1..

Tablica 6.1. Rezultati mjerenja

| Omjer | t_1 [°C] | t_2 [°C] | t_3 [°C] |
|---------|------------|------------|------------|
| 10 : 90 | -3 | -12 | -3 |
| 20 : 80 | -9 | -17 | -8 |
| 30 : 70 | -12 | -23 | -10 |
| 40 : 60 | -20 | -27 | -22 |
| 50 : 50 | -30 | -32 | -34 |
| 60 : 40 | -44 | < -34 | -51 |
| 70 : 30 | < -50 | < -34 | < -60 |
| 80 : 20 | < -50 | < -34 | < -60 |
| 90 : 10 | < -50 | < -34 | < -60 |
| 100 | < -50 | < -34 | < -60 |

6.2. Sprječavanje pojave galvanskih reakcija

Galvanske reakcije su elektrokemijski procesi koji nastaju kada dvije metalne površine s različitim elektrokemijskim potencijalom dolaze u kontakt jedna s drugom u prisutnošću elektrolita. Na njima se tada formiraju galvanski članci. Površina aktivnijeg metala postaje anoda (mjesto oksidacije) gdje se oslobađaju elektroni, a površina pasivnijeg metala katoda (mjesto redukcije) gdje se elektroni absorbiraju. Elektroni se kreću između te dvije površine metala kroz vanjski krug i omogućuju protok električne struje. Tim se procesom na anodi događa korozija, poznatija kao galvanska korozija, stvaranjem spojeva poput oksida i hidroksida na njenoj površini [28]. To predstavlja problem u rashladnom sustavu jer rashladna tekućina može djelovati kao elektrolit. Inhibitori korozije su i u ovom slučaju zaduženi za sprječavanje korozije, no kako rashladna tekućina postepeno degradira, opasnost od pojave galvanske korozije se povećava.

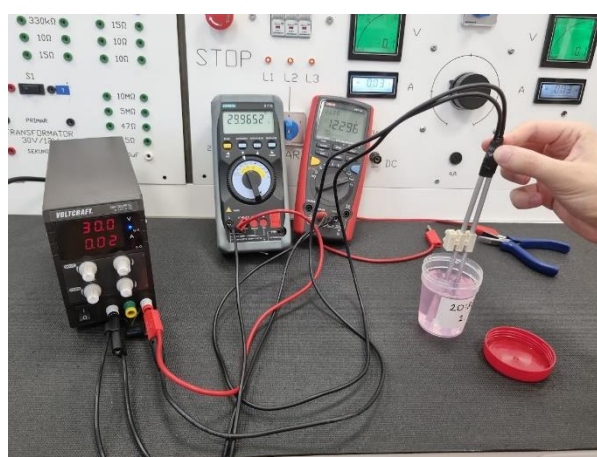
Sljedećim ćemo eksperimentom provesti elektrolizu rashladne tekućine. Elektroliza je proces razgradnje tvari pod utjecajem električne energije uz pomoć elektrolita koji vodi električnu struju koja prisiljava odvijanje kemijskih reakcija. Elektroni se prisiljavaju na kretanje kroz elektrolit što dovodi do oksidacije i redukcije tvari na elektrodama. Iako su elektroliza i galvanske reakcije dva različita procesa, njihovo djelovanje luči isti efekt oksidacije i redukcije na elektrodama. Strujni

krug za provođenje elektrolize sastavljen je od naponskog izvora VOLTCRAFT ESP-3005S SE, serijski spojenog multimetra UNI-T UT71A koji se postavlja kao ampermetar u mA mjernom području, paralelno spojenog multimetra SIEMENS B1105 koji se postavlja kao voltmetar i dvije aluminijske elektrode uronjene u uzorak rashladne tekućine. Aluminij je izabran kao materijal za elektrode jer je najčešće zastupljen materijal za izradu blokova motora čime se približnije dobivaju vrijednosti koje bismo dobili da se eksperiment provodi u rashladnom plaštu bloka motora. Uzorci rashladne tekućine korišteni u eksperimentu su isti uzorci rashladne tekućine (prikazani na slici 6.1.) koji su se koristili u eksperimentima opisanima u potpoglavlju 6.1.

Svrha eksperimenta je elektrolizom izazvati redoks reakcije kako bi mjerenjem struje pri postavljenim vrijednostima napona na naponskom izvoru mogli donijeti zaključke o provodnosti rashladne tekućine pomoću dobivenih $U - I$ karakteristika.



Slika 6.6. Aluminijske elektrode



Slika 6.7. Laboratorijska postavka eksperimenta

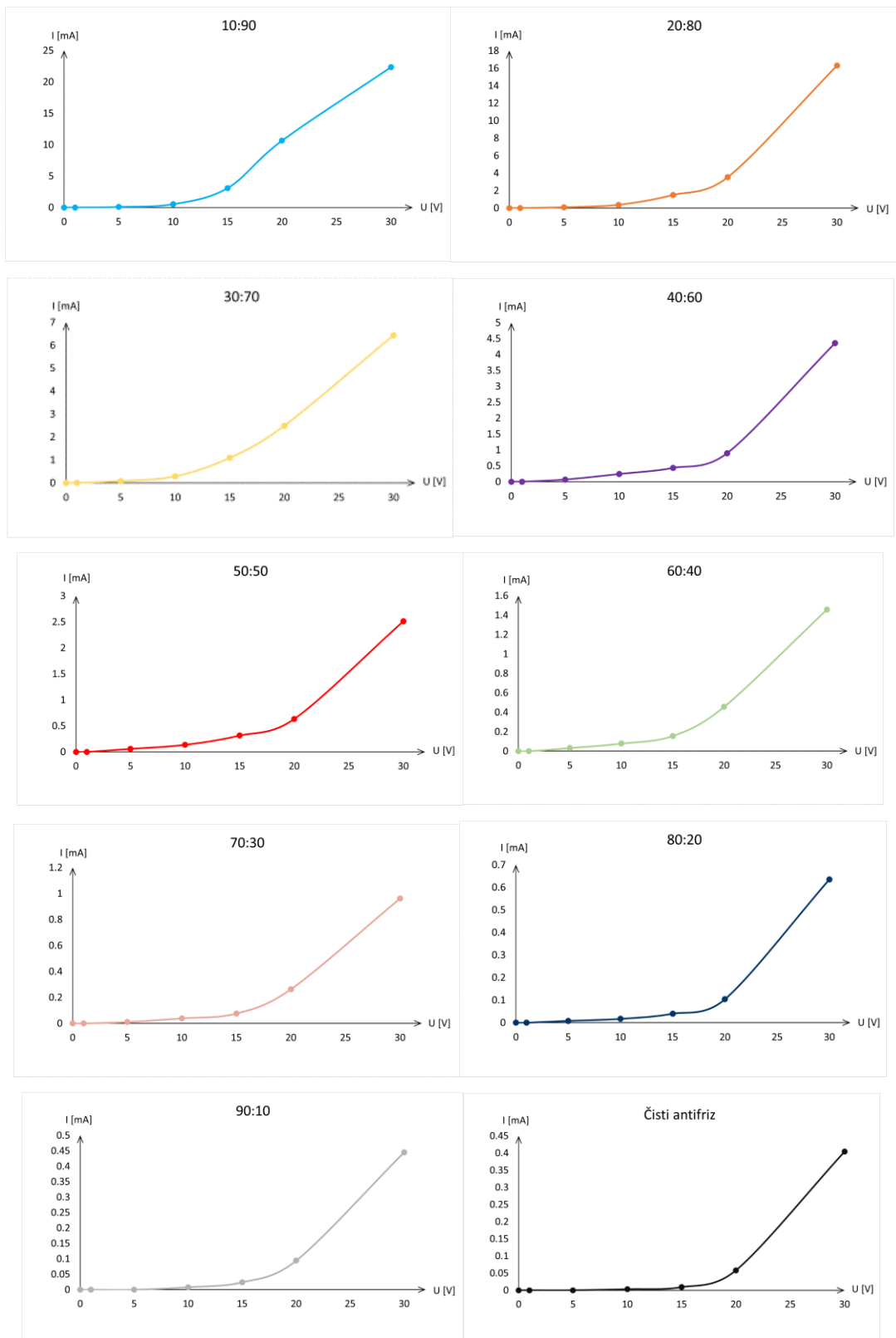


Slika 6.8. Prikaz redoks reakcija na aluminijskim elektrodama

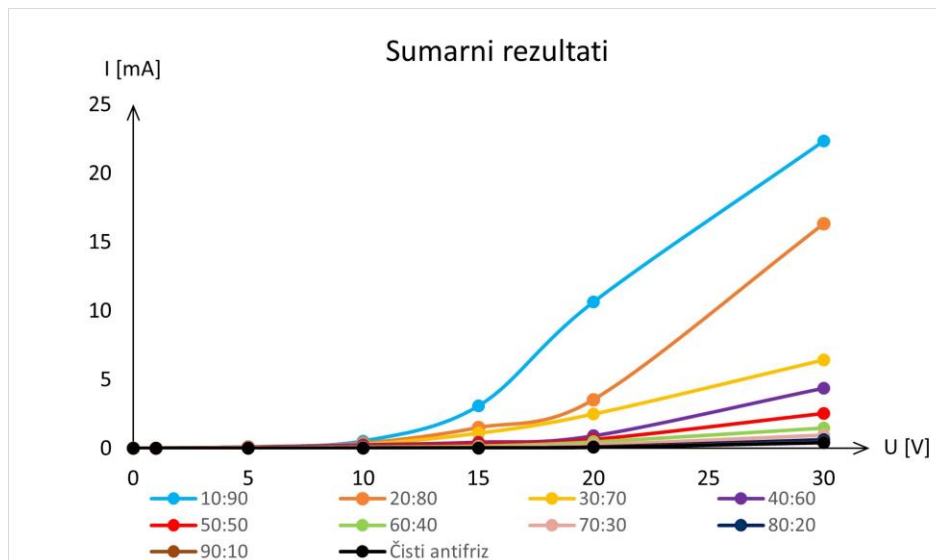
Pomoću očitanih vrijednosti struje i napona s multimetra pri postavljenim vrijednostima napona izvora od 5 V, 10 V, 15 V, 20 V i 30 V crtamo U – I karakteristike iz kojih možemo promatrati njihov odnos. Rezultati mjerenja prikazani su tablicom 6.2..

Tablica 6.2. Rezultati mjerenja

| Napon [V] | 10:90 [mA] | 20:80 [mA] | 30:70 [mA] | 40:60 [mA] | 50:50 [mA] | 60:40 [mA] | 70:30 [mA] | 80:20 [mA] | 90:10 [mA] | Čisti antifriz [mA] |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| 5 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0 |
| 10 | 0.52 | 0.37 | 0.28 | 0.24 | 0.14 | 0.08 | 0.039 | 0.02 | 0.01 | 0 |
| 15 | 3.07 | 1.49 | 1.09 | 0.43 | 0.32 | 0.16 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.01 |
| 20 | 10.63 | 3.54 | 2.49 | 0.89 | 0.63 | 0.46 | 0.26 | 0.1 | 0.09 | 0.06 |
| 30 | 22.33 | 16.31 | 6.43 | 4.36 | 2.52 | 1.46 | 0.96 | 0.64 | 0.45 | 0.41 |



Slika 6.9. Izmjerene $U - I$ karakteristike



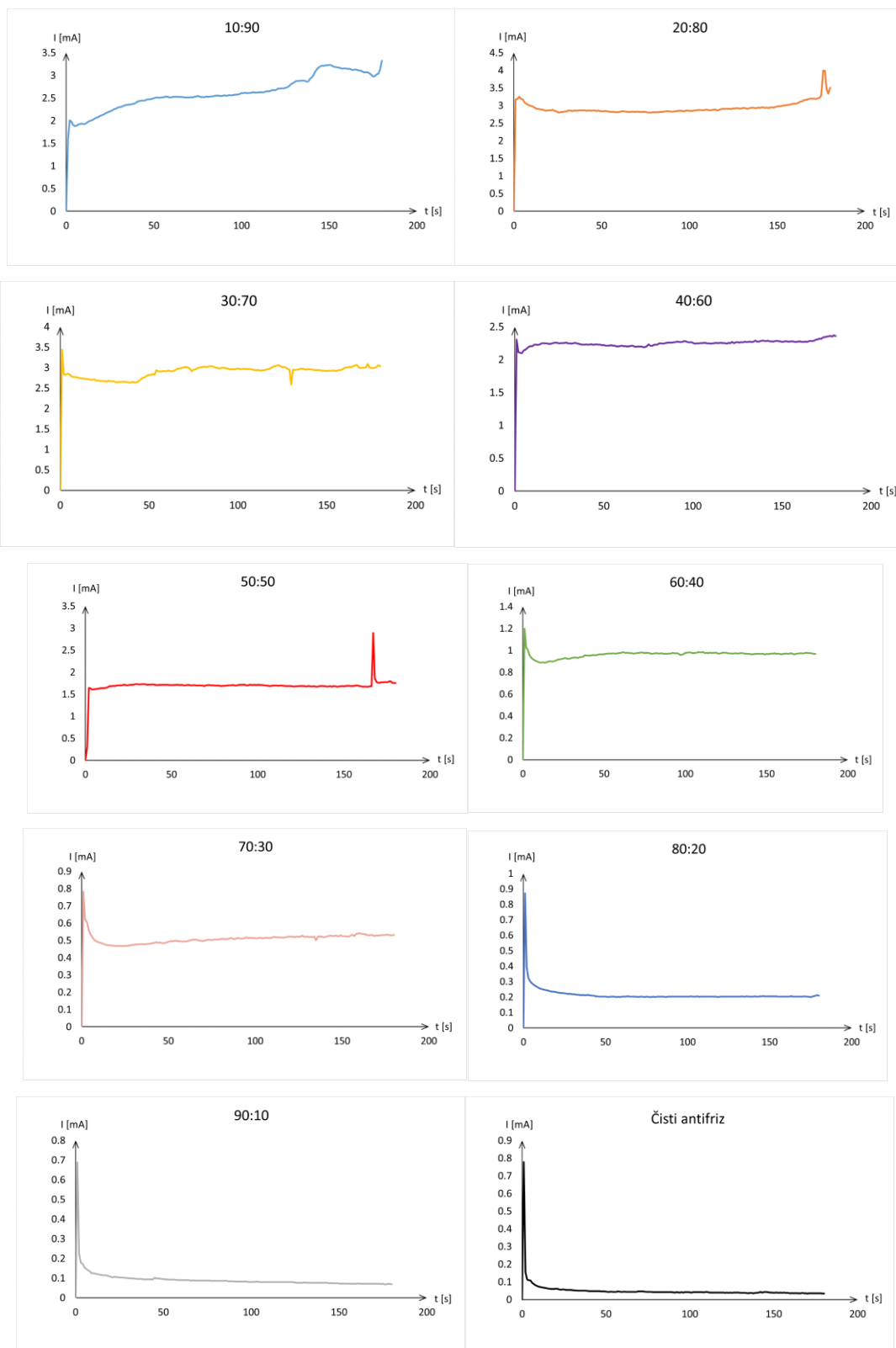
Slika 6.10. Sumarni rezultati

Nakon određivanja $U - I$ karakteristika, analizirat ćemo vremensku promjenu signala u uzorcima rashladne tekućine s različitim sadržanim koncentracijama antifriza kako bismo mogli ustanoviti povećava li se ili smanjuje provodljivost rashladne tekućine s vremenom. Uzorci rashladne tekućine, korištena oprema i laboratorijska postavka su isti kao i u prošleme eksperimentu. Eksperiment se izvodi tako što vrijednost napona na naponskom izvoru postavljamo na 30 V te ćemo kroz period od 180 sekundi za sve uzorke rashladne tekućine bilježiti različite vrijednosti struje očitane ampermetrom.

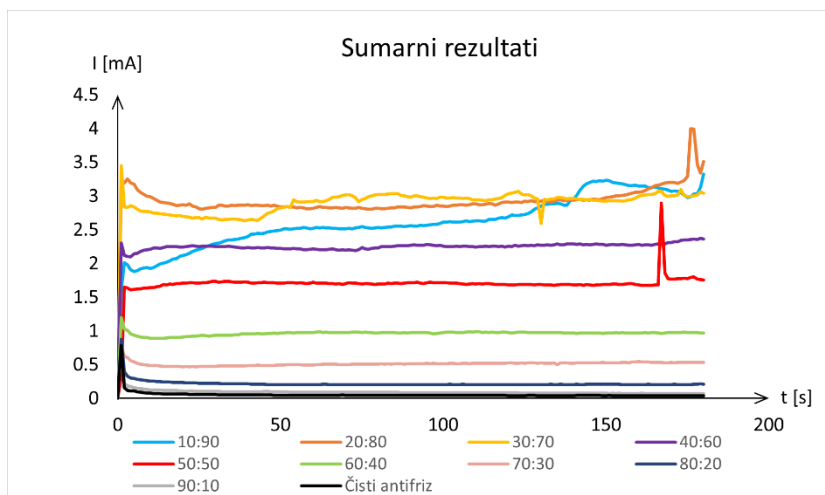
Nakon bilježenja izmjerenih vrijednosti, prikazat ćemo ih tablično i grafički. Grafičkim prikazom dobit ćemo jasnu percepciju vremenske promjene provodljivosti rashladne tekućine. Tablični prikaz dan je u prilogu.



Slika 6.11. Proces mjerenja i bilježenja vrijednosti struje očitanih ampermetrom



Slika 6.12. Grafovi ovisnosti struje o vremenu



Slika 6.13. Sumarni rezultati

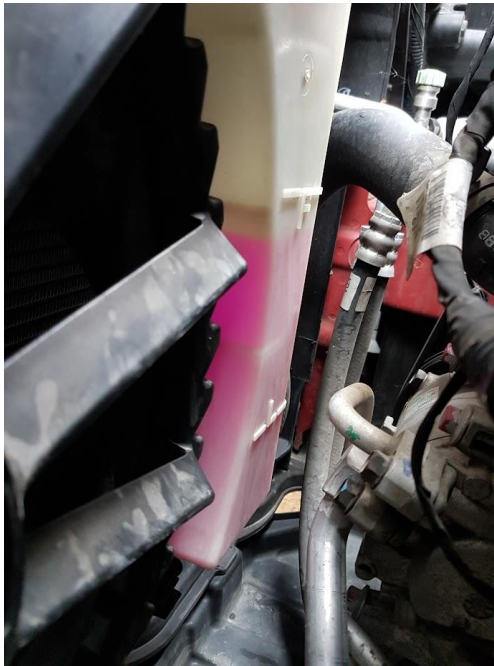
6.3. Postupak zamjene rashladne tekućine

Kada se prijašnje opisanim testovima utvrdi značajna degradacija rashladne tekućine ili nakon isteka određenog vremenskog razdoblja (obično 5 godina) od posljednje zamjene, potrebno je provesti zamjenu rashladne tekućine u rashladnom sustavu automobila. Sam postupak zamjene može djelomično varirati ovisno o konkretnom modelu automobila i njegovom rashladnom sustavu, ali osnovni princip ostaje isti. U nastavku ćemo opisati postupak zamjene rashladne tekućine za automobil marke Hyundai model i20.

Prije nego što započnemo sa zamjenom, važno je osigurati da je motor isključen i da su motor i hladnjak hladni na dodir. Nakon što to osiguramo, otpuštamo vijčani čep na dnu hladnjaka kako bismo ispustili staru rashladnu tekućinu iz rashladnog sustava u plastični spremnik kojeg je kasnije potrebno pravilno reciklirati zbog štetnosti rashladne tekućine prema okolišu. Da bismo ubrzali izlazak stare rashladne tekućine, odvrćemo čep hladnjaka.

Kada stara rashladna tekućina iscure iz rashladnog sustava, odvajamo preljevno crijevo od vrata hladnjaka i postavljamo ga ispod automobila kako bismo izvukli preostalu staru rashladnu tekućinu iz preljevne posude. Preporučljivo je isprati preljevnu posudu nekoliko puta vodom pod pritiskom kako bi se uklonile nečistoće od stare rashladne tekućine. Zatim ponovno povezujemo preljevno crijevo s vratom hladnjaka, a hladnjak punimo destiliranom vodom. Potrebna količina rashladne tekućine za punjenje automobilskog rashladnog sustava obično je navedena u korisničkom priručniku, a za ovaj konkretni model automobila potrebno je 6,37 litara [29]. Tijekom punjenja hladnjaka vodom pritisnemo gornje crijevo hladnjaka kako bismo oslobodili zrak koji je zarobljen u rashladnom sustavu. Možemo prepoznati prisutnost zraka ako primijetimo

da više ne možemo dodavati destiliranu vodu u hladnjak, iako znamo da kapacitet sustava još nije dosegnut. Ukoliko se sav zarobljeni zrak ne može ukloniti samo pritiskom gornjeg crijeva hladnjaka, palimo motor automobila kako bismo omogućili rad pumpe rashladne tekućine koja usisava destiliranu vodu dalje u sustav, a zatim isključujemo motor. Potom zatvaramo vrat hladnjaka čepom hladnjaka i dopunjujemo prelivnu posudu do oznake „F“ (u većini ostalih automobila do oznake „MAX“) [30].



Slika 6.14. Prelivna posuda automobila marke Hyundai modela i20

Nakon što dopunimo prelivnu posudu destiliranom vodom, ponovno palimo motor i ostavimo ga da radi dok ne dosegne radnu temperaturu. Kada se ventilator par puta uključi i isključi, motor isključujemo i pričekamo da se ohladi. Nakon toga ponovno ispuštamo destiliranu vodu iz rashladnog sustava i punimo na prijašnje opisan način sve dok voda koja izlazi iz sustava ne bude bistra.

Naposljetku, kada budemo sigurni da je rashladni sustav potpuno očišćen od preostalih nečistoća stare rashladne tekućine, možemo početi dodavati novu rashladnu tekućinu na isti način kao i destiliranu vodu čime završavamo postupak zamjene rashladne tekućine. Nakon zamjene rashladne tekućine, preporučuje se redovito provjeravati razinu rashladne tekućine u prelivnoj posudi svakih nekoliko dana kako bismo osigurali da je postupak izveden ispravno.

7. ZAKLJUČAK

Analiziranjem uloge rashladne tekućine u energetske bilanci motora s unutrašnjim izgaranjem uvidjeli smo da rashladna tekućina nije samo sredstvo za održavanje temperature motora unutar prihvatljivih granica, već i aktivni sudionik u postizanju maksimalne energetske učinkovitosti motora. Istovremeno smo i zamijetili važnost ispitivanja svojstava rashladne tekućine kako bi se održalo optimalno hlađenje motora i zaštita rashladnog sustava u svrhu postizanja maksimalne energetske učinkovitosti motora.

Razmatranjem rezultata mjerenja prepoznajemo da refraktometar služi za dobivanje točnih rezultata. Iako je metoda mjerenja refraktometrom znatno skuplja od metode mjerenja hidrometra s plovkom zbog znatno veće cijene instrumenta, preporučuje se njeno korištenje, posebice ako se rashladna tekućina u automobilu nije duže vrijeme pregledavala. Također, možemo primijetiti da se nijednom od navedenih metoda mjerenja točka ledišta za rashladne tekućine s koncentracijom antifrizna većom od 70 % točka ledišta ne može odrediti.

Mjerenje U – I karakteristika nije standardna metoda mjerenja u kontekstu rashladnih tekućina, ali smo tom eksperimentu pristupali kako bi povezali standardne metode i električne karakteristike rashladne tekućine. Iz dobivenih U – I karakteristika vidimo da se povećanjem vrijednosti napona na naponskom izvoru struja očitana ampermetrom eksponencijalno povećava, tj. povećava se provodljivost. Također, iz dobivenih U – I karakteristika i rezultata mjerenja, zamjećujemo da u uzorcima rashladne tekućine s većom koncentracijom antifrizna očitana struja i njen porast znatno su manji nego kod uzoraka rashladne tekućine s manjom koncentracijom antifrizna, posebice između uzoraka s omjerom destilirane vode i antifrizna 20 : 80 i 30 : 70, što se može objasniti povećanom količinom inhibitora korozije koji sprječavaju redoks reakcije

Analizirajući grafove ovisnosti struje o vremenu, uočavamo da se u uzorcima u kojima se nalazi viša koncentracija antifrizna struja s vremenom smanjuje, a u uzorcima u kojima se nalazi niža koncentracija antifrizna struja s vremenom povećava, što bi značilo da u prvom slučaju rashladna tekućina s vremenom postaje manje provodljiva, a u drugom slučaju s vremenom postaje provodljivija. Uočavamo i da se kod uzoraka s višom koncentracijom antifrizna na početku događa nagli skok pa zatim nagli pad struje.

LITERATURA

- [1] S. F. Bosen, W. A. Bowles, E. A. Ford, i B. D. Perlson, „Antifreezes“, u Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1. izd. Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.a03_023.
- [2] V. V. Huy, H. D. Quang, A. Katolik, N. T. Dan, i S. M. Gaidar, „The Development of Corrosion Inhibitor Used in the Automotive Coolant“, Russ. J. Appl. Chem., sv. 94, izd. 12, str. 1577–1584, pros. 2021, doi: 10.1134/S1070427221120028.
- [3] R. D. Hercamp, „Use of Fully Formulated Heavy Duty Antifreeze/Coolant in Hot Climates Instead of Treated Water Reduces Cooling System Problems“, predstavljeno na International Off-Highway & Powerplant Congress & Exposition, ruj. 1999, str. 1999-01–2824. doi: 10.4271/1999-01-2824.
- [4] B. Yang, A. Gershun, i P. Woyciesjes, „Development of Extended Life Coolant Technologies—Past, Present, and Future“, u ASTM Symposium on Global Testing of Extended Service Engine Coolants and Related Fluids, E. R. Eaton, Ur., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2014, str. 3–38. doi: 10.1520/STP155620130109.
- [5] J. D. Halderman, Automotive technology: principles, diagnosis, and service, 4th ed. Upper Saddle River, N.J: Pearson Prentice Hall, 2012.
- [6] H. Egawa, Y. Mori, i M. L. Abel, „Coolant Development in Asia“, u Engine Coolant Technologies: 5th Volume, W. N. Matulewicz, Ur., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2008, str. 1-1–7. doi: 10.1520/STP45560S.
- [7] M. Osawa, Y. Morita, i T. Nagashima, „A Study of Extension of Engine Coolant Life Using Low Phosphate Organic Acid Inhibitors“, predstavljeno na 2003 JSAE/SAE International Spring Fuels and Lubricants Meeting, svi. 2003, str. 2003-01–2023. doi: 10.4271/2003-01-2023.
- [8] D. Jeras, Klipni motori: uređaji. Zagreb: Školska knjiga, 1992.
- [9] H. A. Favre i W. H. Powell, Nomenclature of organic chemistry: IUPAC recommendations and preferred names 2013. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.
- [10] „Ethylene glycol | Properties, Uses, & Structure | Britannica“, 28. svibanj 2023. <https://www.britannica.com/science/ethylene-glycol>, pristupljeno 02. srpanj 2023.

- [10] „Propylene glycol | Properties, Uses, & Structure | Britannica“, 11. listopad 2022. <https://www.britannica.com/science/propylene-glycol>, pristupljeno 02. srpanj 2023.
- [12] „Što je važno znati kada je rashladna tekućina u pitanju?“ <https://www.autohrvatska.hr/sto-je-vazno-znati-kada-je-rashladna-tekucina-u-pitanju.aspx> (pristupljeno 03. srpanj 2023.).
- [13] „OAT coolants | Artec Coolants“. <https://www.arteco-coolants.com/en/products/engine-coolants/oat-coolants>, pristupljeno 03. srpanj 2023.
- [14] P. Hersch, J. B. Hare, i A. Robertson, „An experimental survey of rust preventives in water II. The screening of organic inhibitors“, *J. Appl. Chem.*, sv. 11, izd. 7, str. 251–265, 1961, doi: 10.1002/jctb.5010110705.
- [15] Wiley-VCH, Ur., *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1. izd. Wiley, 2003. doi: 10.1002/14356007.
- [16] A. Roslan, N. Tukiman, J. Rafiel Adam, A. M., i N. Ibrahim Nazira, „The Effects of Ethylene Glycol to Ultrapure Water on Its Specific Heat Capacity and Freezing Point“, *J. Appl. Meterology*, lis. 2016.
- [17] „Which coolant is right for your car?“, ATO24.de. <https://ato24.de/en/blog/which-coolant-antifreeze/>, pristupljeno 05. srpanj 2023.
- [18] „Home | GLYSANTIN®“. <https://www.glysantin.de/en#>, pristupljeno 05. srpanj 2023.
- [19] „PENA Autokozmetika :: Proizvodi“ <http://www.pena.hr/hr/2/proizvodi/>, pristupljeno 09. srpanj 2023.
- [20] R. Van Basshuysen i F. Schäfer, *Internal combustion engine handbook: basics, components, systems, and perspectives*. Warrendale, Pa. (400 Commonwealth Dr., Wallendale PA USA): Society of Automotive Engineers, 2004.
- [21] K. Hoag i B. Dondlinger, *Vehicular engine design*, Second edition. u *Powertrain*. Wien Heidelberg New York, Dodrecht London: Springer, 2016.
- [22] „Different Types of Cylinder Liner - Dry Cylinder Liners vs. Wet Cylinder Liners vs. Air-Cooled/Finned Cylinder Liners“, Blog, 08. prosinac 2019. <https://www.atracparts.com/blog/different-types-of-cylinder-liner-dry-cylinder-liners-vs-wet-cylinder-liners-vs-air-cooled-finned-cylinder-liners/>, pristupljeno 12. srpanj 2023.

- [23] „AUTONET - Hrvatski automobilski Internet magazin - Škola - Hlađenje motora (II)“. <https://www.autonet.hr/arhiva-clanaka/hladenje-motora-ii>, pristupljeno 14. srpanj 2023.
- [24] Tehnika motornih vozila, 30. prerađeno i Nadopunjeno izdanje. Zagreb: Hrvatska obrtnička komora, 2015.
- [25] H. Glavaš, M. Karakašić, M. Kljajin, i E. Desnica, „Essential Preventive Automobile Maintenance during a Pandemic“, Teh. Vjesn. - Tech. Gaz., sv. 28, izd. 6, pros. 2021, doi: 10.17559/TV-20201229130413.
- [26] M. Ameri, F. Kiaahmadi, M. Khanaki, i M. Nazoktabar, „Energy and exergy analyses of a spark-ignition engine“, Int. J. Exergy, sv. 7, izd. 5, str. 547, 2010, doi: 10.1504/IJEX.2010.034928.
- [27] G. Bourhis i P. Leduc, „Energy and Exergy Balances for Modern Diesel and Gasoline Engines“, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. L’Institut Fr. Pétrole, sv. 65, izd. 1, str. 39–46, sij. 2010, doi: 10.2516/ogst/2009051.
- [28] I. Esih i Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije. Zagreb: Školska knjiga, 1989.
- [29] Hyundai i20 korisnički priručnik, dostupno na: https://hyundai.hr/korisnicki-prirucnici/Hyundai_i20_BC3_MY2021_korisnicki_prirucnik_za%20web_150ppi.pdf, pristupljeno 30. kolovoz 2023.
- [30] Kia Rio servisni priručnik, dostupno na: https://kiamanual.com/kia-rio/cooling_system-176, pristupljeno 30.kolovoz 2023.

SAŽETAK

Ovaj rad obrađuje analizu uloge rashladne tekućine u energetskej bilanci motora s unutrašnjim izgaranjem s ciljem proučavanja njenog doprinosa maksimalnoj učinkovitosti, ekološkoj održivosti i dugotrajnosti motora. U radu je dan povijesni pregled razvoja tehnologija rashladnih tekućina i promatrani su potencijalni trendovi razvoja tehnologije rashladnih tekućina usmjereni na smanjenje negativnih ekoloških utjecaja rashladnih tekućina prema okolišu. Objašnjena su i svojstva rashladne tekućine, kao i svojstva antifrizna kao ključnog sastavka rashladne tekućine. Nadalje, izučavan je rashladni sustav automobila i moderni inženjerski pristupi kojima se pokušava povećati učinkovitost hlađenja motora rashladnom tekućinom. Povrh toga, laboratorijskim eksperimentiranjem analizirana su osnovna svojstva rashladne tekućine. Naposljetku, na praktičnom primjeru opisana je zamjena rashladne tekućine u rashladnom sustavu automobila.

Ključne riječi: Antifriz, energetska bilanca, motor s unutrašnjim izgaranjem, rashladna tekućina, rashladni sustav automobila

ABSTRACT

This paper examines the analysis of the role of coolant in the energy balance of internal combustion engines with the aim of studying its contribution to maximum efficiency, environmental sustainability, and engine longevity. The paper provides a historical overview of the development of coolant technologies and examines future trends in coolant technology development aimed at reducing the adverse environmental impacts of coolants. It also explains the properties of coolant and the properties of antifreeze as a key component of coolant. Furthermore, it investigates the vehicle cooling system and modern engineering approaches aimed at enhancing engine cooling efficiency through coolant. In addition, basic properties of the coolant were analyzed through laboratory experiments. Finally, a practical example is given to describe the replacement of coolant in an automobile's cooling system.

Key words: Antifreeze, energy balance, internal combustion engine, coolant, vehicle cooling sistem

ŽIVOTOPIS

Juraj Marković rođen je 2001. godine u Osijeku. Godine 2008. upisuje osnovnu školu „Vladimir Becić“ u Osijeku koju završava 2016. godine. Iste te godine upisuje II. gimnaziju Osijek koju završava 2020. godine. Svoje školovanje nastavlja na Fakultetu elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija u Osijeku gdje upisuje smjer Elektrotehnika na preddiplomskom sveučilišnom studiju kojega i danas pohađa.

PRILOG

Tablica 6.3. Vrijednosti struje očitane ampermetrom

| t [s] | 10:90 [mA] | 20:80 [mA] | 30:70 [mA] | 40:60 [mA] | 50:50 [mA] | 60:40 [mA] | 70:30 [mA] | 80:20 [mA] | 90:10 [mA] | Čisti antifriz [mA] |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| 1 | 1.604 | 3.167 | 3.446 | 2.304 | 0.307 | 1.198 | 0.782 | 0.872 | 0.689 | 0.778 |
| 2 | 2.01 | 3.191 | 2.839 | 2.115 | 1.646 | 1.025 | 0.623 | 0.394 | 0.223 | 0.154 |
| 3 | 1.978 | 3.253 | 2.83 | 2.106 | 1.632 | 1.005 | 0.605 | 0.325 | 0.18 | 0.114 |
| 4 | 1.904 | 3.19 | 2.853 | 2.098 | 1.608 | 0.957 | 0.561 | 0.303 | 0.172 | 0.109 |
| 5 | 1.881 | 3.175 | 2.839 | 2.141 | 1.611 | 0.934 | 0.538 | 0.291 | 0.155 | 0.108 |
| 6 | 1.889 | 3.092 | 2.8 | 2.152 | 1.618 | 0.921 | 0.52 | 0.282 | 0.147 | 0.094 |
| 7 | 1.918 | 3.051 | 2.775 | 2.175 | 1.624 | 0.91 | 0.506 | 0.274 | 0.14 | 0.087 |
| 8 | 1.93 | 3.023 | 2.771 | 2.197 | 1.632 | 0.903 | 0.498 | 0.267 | 0.135 | 0.08 |
| 9 | 1.936 | 2.997 | 2.767 | 2.205 | 1.637 | 0.898 | 0.494 | 0.261 | 0.126 | 0.076 |
| 10 | 1.926 | 2.989 | 2.76 | 2.207 | 1.642 | 0.891 | 0.488 | 0.256 | 0.125 | 0.073 |
| 11 | 1.935 | 2.963 | 2.744 | 2.229 | 1.64 | 0.888 | 0.485 | 0.253 | 0.123 | 0.071 |
| 12 | 1.963 | 2.937 | 2.741 | 2.23 | 1.652 | 0.89 | 0.482 | 0.249 | 0.121 | 0.069 |
| 13 | 1.99 | 2.911 | 2.737 | 2.225 | 1.66 | 0.888 | 0.478 | 0.246 | 0.119 | 0.067 |
| 14 | 2.006 | 2.901 | 2.732 | 2.233 | 1.69 | 0.889 | 0.475 | 0.244 | 0.117 | 0.065 |
| 15 | 2.015 | 2.896 | 2.723 | 2.249 | 1.682 | 0.894 | 0.473 | 0.241 | 0.116 | 0.063 |
| 16 | 2.04 | 2.887 | 2.718 | 2.251 | 1.694 | 0.9 | 0.472 | 0.238 | 0.115 | 0.061 |
| 17 | 2.06 | 2.874 | 2.709 | 2.246 | 1.689 | 0.902 | 0.471 | 0.236 | 0.114 | 0.06 |
| 18 | 2.072 | 2.855 | 2.705 | 2.249 | 1.7 | 0.898 | 0.47 | 0.235 | 0.113 | 0.06 |
| 19 | 2.101 | 2.861 | 2.712 | 2.24 | 1.702 | 0.901 | 0.469 | 0.234 | 0.11 | 0.06 |
| 20 | 2.118 | 2.867 | 2.696 | 2.239 | 1.704 | 0.906 | 0.468 | 0.232 | 0.107 | 0.061 |
| 21 | 2.131 | 2.859 | 2.688 | 2.247 | 1.706 | 0.912 | 0.469 | 0.23 | 0.104 | 0.062 |
| 22 | 2.152 | 2.88 | 2.683 | 2.256 | 1.712 | 0.917 | 0.468 | 0.228 | 0.107 | 0.058 |
| 23 | 2.176 | 2.852 | 2.671 | 2.259 | 1.714 | 0.918 | 0.469 | 0.227 | 0.106 | 0.056 |
| 24 | 2.193 | 2.838 | 2.674 | 2.255 | 1.704 | 0.922 | 0.468 | 0.226 | 0.105 | 0.058 |
| 25 | 2.209 | 2.811 | 2.676 | 2.248 | 1.707 | 0.925 | 0.469 | 0.224 | 0.104 | 0.057 |
| 26 | 2.221 | 2.802 | 2.66 | 2.252 | 1.713 | 0.931 | 0.469 | 0.223 | 0.103 | 0.055 |
| 27 | 2.249 | 2.818 | 2.684 | 2.253 | 1.716 | 0.926 | 0.47 | 0.22 | 0.102 | 0.054 |
| 28 | 2.259 | 2.821 | 2.672 | 2.257 | 1.721 | 0.922 | 0.472 | 0.221 | 0.102 | 0.054 |
| 29 | 2.281 | 2.831 | 2.669 | 2.258 | 1.731 | 0.926 | 0.474 | 0.22 | 0.101 | 0.054 |
| 30 | 2.295 | 2.83 | 2.671 | 2.246 | 1.733 | 0.932 | 0.475 | 0.219 | 0.1 | 0.053 |
| 31 | 2.303 | 2.859 | 2.653 | 2.247 | 1.723 | 0.933 | 0.477 | 0.218 | 0.099 | 0.052 |
| 32 | 2.314 | 2.863 | 2.643 | 2.245 | 1.727 | 0.935 | 0.476 | 0.216 | 0.098 | 0.052 |
| 33 | 2.335 | 2.849 | 2.652 | 2.251 | 1.73 | 0.934 | 0.478 | 0.215 | 0.098 | 0.051 |
| 34 | 2.346 | 2.851 | 2.651 | 2.256 | 1.732 | 0.931 | 0.479 | 0.214 | 0.097 | 0.05 |
| 35 | 2.35 | 2.861 | 2.655 | 2.248 | 1.724 | 0.937 | 0.478 | 0.213 | 0.096 | 0.051 |
| 36 | 2.357 | 2.854 | 2.657 | 2.24 | 1.717 | 0.941 | 0.479 | 0.214 | 0.096 | 0.05 |
| 37 | 2.36 | 2.859 | 2.649 | 2.234 | 1.719 | 0.943 | 0.478 | 0.213 | 0.096 | 0.05 |

| | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 38 | 2.372 | 2.865 | 2.644 | 2.229 | 1.72 | 0.955 | 0.48 | 0.213 | 0.095 | 0.05 |
| 39 | 2.378 | 2.862 | 2.633 | 2.227 | 1.724 | 0.954 | 0.48 | 0.214 | 0.094 | 0.049 |
| 40 | 2.402 | 2.866 | 2.645 | 2.233 | 1.719 | 0.952 | 0.482 | 0.212 | 0.094 | 0.048 |
| 41 | 2.432 | 2.853 | 2.649 | 2.229 | 1.708 | 0.951 | 0.484 | 0.211 | 0.094 | 0.048 |
| 42 | 2.435 | 2.859 | 2.641 | 2.23 | 1.71 | 0.955 | 0.487 | 0.21 | 0.094 | 0.048 |
| 43 | 2.448 | 2.863 | 2.637 | 2.236 | 1.712 | 0.958 | 0.489 | 0.209 | 0.094 | 0.048 |
| 44 | 2.442 | 2.853 | 2.672 | 2.226 | 1.715 | 0.957 | 0.487 | 0.205 | 0.094 | 0.048 |
| 45 | 2.448 | 2.857 | 2.707 | 2.231 | 1.717 | 0.955 | 0.488 | 0.205 | 0.102 | 0.048 |
| 46 | 2.467 | 2.86 | 2.745 | 2.232 | 1.715 | 0.959 | 0.485 | 0.204 | 0.099 | 0.048 |
| 47 | 2.472 | 2.848 | 2.759 | 2.228 | 1.712 | 0.963 | 0.484 | 0.204 | 0.098 | 0.047 |
| 48 | 2.476 | 2.859 | 2.779 | 2.227 | 1.713 | 0.964 | 0.486 | 0.203 | 0.097 | 0.046 |
| 49 | 2.485 | 2.846 | 2.81 | 2.219 | 1.708 | 0.963 | 0.489 | 0.203 | 0.096 | 0.046 |
| 50 | 2.493 | 2.836 | 2.821 | 2.222 | 1.708 | 0.966 | 0.492 | 0.203 | 0.095 | 0.045 |
| 51 | 2.51 | 2.837 | 2.826 | 2.215 | 1.707 | 0.969 | 0.495 | 0.202 | 0.094 | 0.044 |
| 52 | 2.511 | 2.844 | 2.841 | 2.212 | 1.715 | 0.971 | 0.497 | 0.201 | 0.094 | 0.044 |
| 53 | 2.508 | 2.838 | 2.83 | 2.214 | 1.714 | 0.973 | 0.496 | 0.203 | 0.092 | 0.045 |
| 54 | 2.511 | 2.834 | 2.94 | 2.219 | 1.712 | 0.97 | 0.499 | 0.203 | 0.092 | 0.044 |
| 55 | 2.519 | 2.822 | 2.913 | 2.215 | 1.708 | 0.973 | 0.497 | 0.203 | 0.092 | 0.044 |
| 56 | 2.521 | 2.827 | 2.907 | 2.213 | 1.713 | 0.972 | 0.496 | 0.202 | 0.092 | 0.044 |
| 57 | 2.53 | 2.821 | 2.909 | 2.203 | 1.706 | 0.971 | 0.495 | 0.201 | 0.091 | 0.046 |
| 58 | 2.525 | 2.811 | 2.918 | 2.201 | 1.702 | 0.972 | 0.494 | 0.202 | 0.09 | 0.045 |
| 59 | 2.51 | 2.812 | 2.917 | 2.206 | 1.71 | 0.975 | 0.495 | 0.201 | 0.09 | 0.044 |
| 60 | 2.517 | 2.819 | 2.913 | 2.214 | 1.717 | 0.976 | 0.494 | 0.203 | 0.09 | 0.044 |
| 61 | 2.529 | 2.832 | 2.933 | 2.207 | 1.705 | 0.981 | 0.496 | 0.203 | 0.09 | 0.045 |
| 62 | 2.525 | 2.842 | 2.916 | 2.204 | 1.706 | 0.984 | 0.499 | 0.203 | 0.09 | 0.044 |
| 63 | 2.529 | 2.832 | 2.917 | 2.203 | 1.707 | 0.977 | 0.502 | 0.205 | 0.09 | 0.044 |
| 64 | 2.528 | 2.826 | 2.927 | 2.201 | 1.705 | 0.979 | 0.504 | 0.205 | 0.09 | 0.044 |
| 65 | 2.526 | 2.822 | 2.951 | 2.208 | 1.7 | 0.976 | 0.505 | 0.204 | 0.089 | 0.044 |
| 66 | 2.52 | 2.82 | 2.981 | 2.212 | 1.703 | 0.974 | 0.504 | 0.203 | 0.088 | 0.044 |
| 67 | 2.521 | 2.826 | 2.982 | 2.201 | 1.696 | 0.975 | 0.502 | 0.203 | 0.089 | 0.044 |
| 68 | 2.513 | 2.824 | 2.988 | 2.193 | 1.697 | 0.971 | 0.499 | 0.203 | 0.088 | 0.044 |
| 69 | 2.515 | 2.818 | 3.005 | 2.203 | 1.69 | 0.972 | 0.498 | 0.202 | 0.088 | 0.047 |
| 70 | 2.51 | 2.828 | 3.014 | 2.198 | 1.703 | 0.975 | 0.496 | 0.201 | 0.088 | 0.046 |
| 71 | 2.521 | 2.823 | 3.018 | 2.203 | 1.711 | 0.977 | 0.5 | 0.203 | 0.088 | 0.046 |
| 72 | 2.511 | 2.816 | 2.999 | 2.192 | 1.71 | 0.978 | 0.502 | 0.203 | 0.088 | 0.046 |
| 73 | 2.525 | 2.817 | 2.976 | 2.191 | 1.704 | 0.981 | 0.504 | 0.202 | 0.088 | 0.045 |
| 74 | 2.533 | 2.828 | 2.915 | 2.203 | 1.702 | 0.978 | 0.503 | 0.201 | 0.088 | 0.044 |
| 75 | 2.547 | 2.818 | 2.949 | 2.232 | 1.696 | 0.974 | 0.503 | 0.203 | 0.088 | 0.044 |
| 76 | 2.531 | 2.808 | 2.958 | 2.212 | 1.698 | 0.978 | 0.504 | 0.202 | 0.088 | 0.044 |
| 77 | 2.524 | 2.803 | 2.986 | 2.211 | 1.701 | 0.977 | 0.506 | 0.201 | 0.086 | 0.044 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 78 | 2.521 | 2.8 | 3.003 | 2.224 | 1.695 | 0.975 | 0.505 | 0.201 | 0.086 | 0.043 |
| 79 | 2.524 | 2.814 | 3.012 | 2.227 | 1.688 | 0.969 | 0.507 | 0.203 | 0.086 | 0.042 |
| 80 | 2.533 | 2.815 | 3.021 | 2.229 | 1.692 | 0.97 | 0.508 | 0.201 | 0.086 | 0.043 |
| 81 | 2.525 | 2.812 | 3.022 | 2.248 | 1.694 | 0.973 | 0.51 | 0.202 | 0.086 | 0.042 |
| 82 | 2.532 | 2.811 | 3.02 | 2.249 | 1.696 | 0.974 | 0.507 | 0.203 | 0.086 | 0.042 |
| 83 | 2.536 | 2.816 | 3.024 | 2.245 | 1.705 | 0.972 | 0.509 | 0.203 | 0.086 | 0.043 |
| 84 | 2.538 | 2.822 | 3.033 | 2.248 | 1.702 | 0.971 | 0.508 | 0.203 | 0.086 | 0.042 |
| 85 | 2.553 | 2.825 | 3.036 | 2.257 | 1.708 | 0.975 | 0.512 | 0.203 | 0.086 | 0.042 |
| 86 | 2.555 | 2.833 | 3.033 | 2.26 | 1.71 | 0.97 | 0.514 | 0.202 | 0.086 | 0.042 |
| 87 | 2.553 | 2.836 | 3.005 | 2.259 | 1.701 | 0.969 | 0.51 | 0.201 | 0.084 | 0.042 |
| 88 | 2.545 | 2.838 | 3.001 | 2.261 | 1.706 | 0.971 | 0.508 | 0.203 | 0.084 | 0.042 |
| 89 | 2.549 | 2.832 | 2.989 | 2.264 | 1.713 | 0.969 | 0.511 | 0.203 | 0.084 | 0.042 |
| 90 | 2.557 | 2.824 | 2.983 | 2.265 | 1.715 | 0.973 | 0.514 | 0.203 | 0.084 | 0.041 |
| 91 | 2.554 | 2.835 | 3.001 | 2.273 | 1.714 | 0.971 | 0.511 | 0.203 | 0.083 | 0.04 |
| 92 | 2.553 | 2.836 | 3.002 | 2.269 | 1.719 | 0.976 | 0.512 | 0.203 | 0.082 | 0.042 |
| 93 | 2.566 | 2.843 | 2.986 | 2.268 | 1.71 | 0.974 | 0.511 | 0.203 | 0.082 | 0.041 |
| 94 | 2.561 | 2.854 | 2.979 | 2.271 | 1.698 | 0.972 | 0.514 | 0.203 | 0.082 | 0.04 |
| 95 | 2.565 | 2.852 | 2.969 | 2.281 | 1.715 | 0.975 | 0.519 | 0.204 | 0.082 | 0.042 |
| 96 | 2.573 | 2.844 | 2.958 | 2.277 | 1.717 | 0.965 | 0.513 | 0.203 | 0.082 | 0.04 |
| 97 | 2.575 | 2.842 | 2.967 | 2.268 | 1.711 | 0.957 | 0.516 | 0.203 | 0.082 | 0.042 |
| 98 | 2.579 | 2.859 | 2.96 | 2.262 | 1.715 | 0.962 | 0.514 | 0.203 | 0.081 | 0.042 |
| 99 | 2.593 | 2.85 | 2.978 | 2.266 | 1.711 | 0.968 | 0.513 | 0.203 | 0.08 | 0.042 |
| 100 | 2.611 | 2.852 | 2.983 | 2.255 | 1.713 | 0.976 | 0.514 | 0.203 | 0.08 | 0.041 |
| 101 | 2.609 | 2.844 | 2.968 | 2.245 | 1.712 | 0.979 | 0.512 | 0.203 | 0.081 | 0.04 |
| 102 | 2.618 | 2.851 | 2.965 | 2.246 | 1.708 | 0.98 | 0.515 | 0.205 | 0.08 | 0.042 |
| 103 | 2.608 | 2.863 | 2.975 | 2.247 | 1.709 | 0.981 | 0.516 | 0.203 | 0.082 | 0.043 |
| 104 | 2.611 | 2.864 | 2.967 | 2.252 | 1.704 | 0.977 | 0.512 | 0.203 | 0.081 | 0.042 |
| 105 | 2.613 | 2.871 | 2.969 | 2.251 | 1.698 | 0.975 | 0.514 | 0.203 | 0.08 | 0.042 |
| 106 | 2.621 | 2.872 | 2.963 | 2.255 | 1.694 | 0.976 | 0.516 | 0.205 | 0.08 | 0.042 |
| 107 | 2.631 | 2.865 | 2.969 | 2.257 | 1.686 | 0.979 | 0.515 | 0.202 | 0.08 | 0.042 |
| 108 | 2.617 | 2.867 | 2.96 | 2.249 | 1.694 | 0.986 | 0.514 | 0.204 | 0.08 | 0.041 |
| 109 | 2.625 | 2.881 | 2.943 | 2.246 | 1.697 | 0.981 | 0.515 | 0.203 | 0.08 | 0.042 |
| 110 | 2.628 | 2.883 | 2.939 | 2.243 | 1.696 | 0.984 | 0.519 | 0.204 | 0.08 | 0.044 |
| 111 | 2.629 | 2.867 | 2.943 | 2.247 | 1.7 | 0.985 | 0.521 | 0.203 | 0.08 | 0.041 |
| 112 | 2.627 | 2.869 | 2.937 | 2.25 | 1.695 | 0.975 | 0.519 | 0.203 | 0.08 | 0.04 |
| 113 | 2.626 | 2.875 | 2.927 | 2.254 | 1.698 | 0.978 | 0.518 | 0.203 | 0.08 | 0.04 |
| 114 | 2.65 | 2.886 | 2.94 | 2.251 | 1.698 | 0.975 | 0.518 | 0.204 | 0.08 | 0.04 |
| 115 | 2.651 | 2.88 | 2.941 | 2.255 | 1.694 | 0.979 | 0.517 | 0.203 | 0.08 | 0.04 |
| 116 | 2.652 | 2.863 | 2.955 | 2.257 | 1.685 | 0.976 | 0.516 | 0.204 | 0.08 | 0.04 |
| 117 | 2.672 | 2.882 | 2.962 | 2.251 | 1.686 | 0.977 | 0.518 | 0.203 | 0.08 | 0.04 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 118 | 2.677 | 2.9 | 2.973 | 2.252 | 1.685 | 0.979 | 0.52 | 0.202 | 0.08 | 0.04 |
| 119 | 2.67 | 2.907 | 3.009 | 2.242 | 1.69 | 0.979 | 0.521 | 0.201 | 0.08 | 0.04 |
| 120 | 2.688 | 2.91 | 3.032 | 2.256 | 1.682 | 0.971 | 0.523 | 0.203 | 0.08 | 0.039 |
| 121 | 2.715 | 2.905 | 3.038 | 2.251 | 1.678 | 0.97 | 0.522 | 0.203 | 0.08 | 0.038 |
| 122 | 2.71 | 2.907 | 3.056 | 2.269 | 1.68 | 0.975 | 0.521 | 0.203 | 0.08 | 0.039 |
| 123 | 2.712 | 2.909 | 3.064 | 2.253 | 1.684 | 0.979 | 0.52 | 0.203 | 0.08 | 0.038 |
| 124 | 2.716 | 2.904 | 3.029 | 2.262 | 1.689 | 0.978 | 0.522 | 0.203 | 0.079 | 0.039 |
| 125 | 2.726 | 2.922 | 3.013 | 2.267 | 1.686 | 0.979 | 0.521 | 0.203 | 0.078 | 0.038 |
| 126 | 2.738 | 2.917 | 3.019 | 2.259 | 1.688 | 0.975 | 0.523 | 0.204 | 0.077 | 0.04 |
| 127 | 2.762 | 2.927 | 3 | 2.265 | 1.689 | 0.972 | 0.528 | 0.203 | 0.076 | 0.04 |
| 128 | 2.806 | 2.915 | 2.968 | 2.263 | 1.678 | 0.973 | 0.522 | 0.203 | 0.077 | 0.04 |
| 129 | 2.82 | 2.917 | 2.953 | 2.274 | 1.685 | 0.971 | 0.521 | 0.203 | 0.076 | 0.039 |
| 130 | 2.85 | 2.921 | 2.591 | 2.268 | 1.687 | 0.972 | 0.522 | 0.203 | 0.078 | 0.038 |
| 131 | 2.874 | 2.935 | 2.95 | 2.271 | 1.679 | 0.975 | 0.52 | 0.203 | 0.078 | 0.038 |
| 132 | 2.878 | 2.924 | 2.943 | 2.274 | 1.683 | 0.971 | 0.521 | 0.203 | 0.077 | 0.038 |
| 133 | 2.881 | 2.907 | 2.953 | 2.267 | 1.681 | 0.973 | 0.52 | 0.205 | 0.076 | 0.038 |
| 134 | 2.884 | 2.922 | 2.957 | 2.274 | 1.672 | 0.974 | 0.522 | 0.204 | 0.076 | 0.037 |
| 135 | 2.887 | 2.933 | 2.973 | 2.288 | 1.677 | 0.975 | 0.5 | 0.203 | 0.077 | 0.036 |
| 136 | 2.885 | 2.94 | 2.977 | 2.275 | 1.688 | 0.972 | 0.522 | 0.205 | 0.076 | 0.038 |
| 137 | 2.863 | 2.93 | 2.968 | 2.273 | 1.686 | 0.969 | 0.523 | 0.204 | 0.076 | 0.037 |
| 138 | 2.865 | 2.932 | 2.952 | 2.286 | 1.687 | 0.969 | 0.524 | 0.203 | 0.076 | 0.036 |
| 139 | 2.929 | 2.941 | 2.963 | 2.29 | 1.684 | 0.967 | 0.519 | 0.203 | 0.076 | 0.038 |
| 140 | 2.955 | 2.937 | 2.961 | 2.285 | 1.678 | 0.965 | 0.52 | 0.204 | 0.076 | 0.038 |
| 141 | 3.008 | 2.948 | 2.956 | 2.284 | 1.679 | 0.963 | 0.523 | 0.205 | 0.076 | 0.04 |
| 142 | 3.082 | 2.951 | 2.949 | 2.288 | 1.685 | 0.965 | 0.525 | 0.203 | 0.076 | 0.044 |
| 143 | 3.143 | 2.936 | 2.948 | 2.277 | 1.671 | 0.967 | 0.528 | 0.204 | 0.076 | 0.04 |
| 144 | 3.18 | 2.941 | 2.941 | 2.278 | 1.688 | 0.968 | 0.527 | 0.205 | 0.075 | 0.042 |
| 145 | 3.2 | 2.932 | 2.946 | 2.275 | 1.68 | 0.967 | 0.525 | 0.205 | 0.074 | 0.044 |
| 146 | 3.218 | 2.953 | 2.936 | 2.283 | 1.674 | 0.968 | 0.528 | 0.206 | 0.075 | 0.042 |
| 147 | 3.212 | 2.947 | 2.935 | 2.285 | 1.678 | 0.969 | 0.527 | 0.205 | 0.074 | 0.041 |
| 148 | 3.228 | 2.941 | 2.925 | 2.284 | 1.683 | 0.967 | 0.524 | 0.205 | 0.074 | 0.04 |
| 149 | 3.219 | 2.961 | 2.924 | 2.28 | 1.686 | 0.962 | 0.529 | 0.205 | 0.074 | 0.039 |
| 150 | 3.231 | 2.973 | 2.923 | 2.271 | 1.684 | 0.967 | 0.525 | 0.205 | 0.073 | 0.038 |
| 151 | 3.228 | 2.981 | 2.926 | 2.275 | 1.688 | 0.965 | 0.526 | 0.205 | 0.072 | 0.04 |
| 152 | 3.2 | 2.987 | 2.928 | 2.281 | 1.692 | 0.967 | 0.524 | 0.205 | 0.073 | 0.039 |
| 153 | 3.19 | 3.001 | 2.929 | 2.276 | 1.694 | 0.972 | 0.523 | 0.205 | 0.072 | 0.038 |
| 154 | 3.186 | 3.002 | 2.931 | 2.275 | 1.688 | 0.97 | 0.522 | 0.205 | 0.073 | 0.039 |
| 155 | 3.176 | 3.01 | 2.922 | 2.28 | 1.686 | 0.974 | 0.529 | 0.204 | 0.072 | 0.038 |
| 156 | 3.166 | 3.017 | 2.928 | 2.277 | 1.695 | 0.969 | 0.534 | 0.203 | 0.072 | 0.039 |
| 157 | 3.152 | 3.025 | 2.943 | 2.269 | 1.701 | 0.97 | 0.525 | 0.203 | 0.072 | 0.038 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 158 | 3.152 | 3.042 | 2.947 | 2.27 | 1.697 | 0.969 | 0.538 | 0.203 | 0.072 | 0.038 |
| 159 | 3.157 | 3.052 | 2.97 | 2.273 | 1.688 | 0.964 | 0.54 | 0.203 | 0.072 | 0.037 |
| 160 | 3.147 | 3.056 | 2.995 | 2.28 | 1.682 | 0.967 | 0.542 | 0.203 | 0.072 | 0.036 |
| 161 | 3.148 | 3.063 | 3.005 | 2.27 | 1.673 | 0.969 | 0.539 | 0.203 | 0.073 | 0.037 |
| 162 | 3.143 | 3.083 | 3.013 | 2.272 | 1.676 | 0.972 | 0.538 | 0.203 | 0.072 | 0.036 |
| 163 | 3.122 | 3.106 | 3.019 | 2.274 | 1.673 | 0.967 | 0.536 | 0.206 | 0.072 | 0.037 |
| 164 | 3.128 | 3.122 | 3.018 | 2.269 | 1.672 | 0.971 | 0.534 | 0.204 | 0.072 | 0.036 |
| 165 | 3.132 | 3.152 | 3.036 | 2.284 | 1.683 | 0.974 | 0.53 | 0.203 | 0.072 | 0.036 |
| 166 | 3.12 | 3.16 | 3.064 | 2.287 | 1.682 | 0.967 | 0.531 | 0.203 | 0.072 | 0.036 |
| 167 | 3.108 | 3.17 | 3.068 | 2.281 | 2.89 | 0.963 | 0.532 | 0.203 | 0.072 | 0.038 |
| 168 | 3.102 | 3.192 | 3.007 | 2.29 | 1.859 | 0.967 | 0.528 | 0.203 | 0.072 | 0.036 |
| 169 | 3.084 | 3.198 | 2.994 | 2.306 | 1.773 | 0.971 | 0.527 | 0.204 | 0.072 | 0.035 |
| 170 | 3.068 | 3.199 | 2.998 | 2.308 | 1.765 | 0.972 | 0.53 | 0.203 | 0.072 | 0.034 |
| 171 | 3.074 | 3.196 | 3.002 | 2.32 | 1.763 | 0.974 | 0.528 | 0.205 | 0.072 | 0.036 |
| 172 | 3.067 | 3.188 | 3.012 | 2.318 | 1.775 | 0.972 | 0.531 | 0.204 | 0.072 | 0.036 |
| 173 | 3.046 | 3.203 | 3.09 | 2.341 | 1.772 | 0.972 | 0.531 | 0.203 | 0.071 | 0.036 |
| 174 | 3.011 | 3.224 | 3.01 | 2.345 | 1.781 | 0.979 | 0.532 | 0.202 | 0.07 | 0.036 |
| 175 | 2.975 | 3.289 | 2.986 | 2.35 | 1.775 | 0.977 | 0.532 | 0.201 | 0.071 | 0.036 |
| 176 | 2.986 | 3.995 | 2.992 | 2.354 | 1.79 | 0.975 | 0.534 | 0.203 | 0.068 | 0.036 |
| 177 | 3.025 | 3.993 | 2.998 | 2.363 | 1.8 | 0.974 | 0.532 | 0.207 | 0.069 | 0.036 |
| 178 | 3.034 | 3.466 | 3.012 | 2.351 | 1.764 | 0.973 | 0.53 | 0.21 | 0.071 | 0.035 |
| 179 | 3.126 | 3.336 | 3.06 | 2.37 | 1.757 | 0.967 | 0.531 | 0.212 | 0.07 | 0.034 |
| 180 | 3.323 | 3.508 | 3.04 | 2.36 | 1.755 | 0.968 | 0.532 | 0.21 | 0.069 | 0.034 |