

Višnja Mihaljuš-Sklepić, Marijan Podobnik, Josip Bambić

ISSN 0350-350X

GOMABN 47, 2, 107-128

Stručni rad/Professional paper

UDK 665.765.038.64 : 678.744.33 : 621.892.097.2 : 532.133.091 : .002.237

PONAŠANJE POBOLJŠAVALA INDEKSA VISOZNOSTI MOTORNIH ULJA PRI PRODUŽENOM TESTU SMIČNE STABILNOSTI

Sažetak

Multigradna motorna ulja uz veći broj dodataka, aditiva, uvijek sadrže i aditive za povećanje indeksa viskoznosti - poboljšavač indeksa viskoznosti. Ti aditivi su posebne vrste polimernih tvari, koje i u malim koncentracijama značajno poboljšavaju njihova reološka svojstva, posebice viskoznost i indeks viskoznosti. Međutim, tijekom eksploatacije motornog ulja dolazi do razgradnje, kidanja polimernih molekula poboljšavač indeksa viskoznosti, smanjenja njihove molekulne mase, što dovodi do pada viskoznosti i smanjenja debljine uljnog sloja te izaziva neželjene pojave trenja i trošenja.

Smična stabilnost poboljšavač indeksa viskoznosti, odnosno otpornost polimera na mehaničku degradaciju pod djelovanjem smičnog naprezanja određuje se mjeranjem pada viskoznosti nakon višekratnog prolaska ulja kroz brizgaljku. Specifikacije motornih ulja definiraju minimalnu vrijednost viskoznosti ulja nakon smicanja.

Uvođenjem novih ACEA i API specifikacija došlo je do promjene u zahtjevu za određivanje smične stabilnosti motornih ulja koju su prihvatili i proizvođači motora i vozila. S ciljem što bolje korelacije s rezultatima iz eksploatacije motornih ulja definirano je da se određivanje smične stabilnosti u normiranom uređaju produži s dosadašnjih 30 na 90 ciklusa prolaska ulja kroz brizgaljku.

U radu je prikazano ispitivanje smične stabilnosti najznačajnijih vrsta komercijalnih poboljšavač indeksa viskoznosti Orbahn diesel injector uređajem pri produženom testu smične stabilnosti (90 ciklusa) s ciljem zadovoljenja novih specifikacija motornih ulja.

1. Uvod

Primarna uloga motornog ulja je podmazivanje pokretnih dijelova motora uz smanjenje trenja i trošenja metalnih površina te samim time osiguravanje pravilnog rada motora i njegove dugovječnosti. Da bi se osigurala određena kvaliteta motornih ulja tijekom proizvodnje i da gotovi produkti zadovoljavaju proizvodne specifikacije potrebno je poznavati fizikalno-kemijske karakteristike motornih ulja.

Određena fizikalno-kemijska svojstva značajna za kvalitetu motornih ulja postižu se dodatkom aditiva baznim uljima. Najčešće su u uporabi aditivi za:

- poboljšanje indeksa viskoznosti (*impruveri*),
- sniženje tecista – (*depresanti*),
- održavanje čistoće motora – (*detergenti i disperzanti*),
- sprječavanje oksidacije – (*antioksidanti*),
- sprječavanje korozije – (*inhibitori korozije*).

Najvažnija karakteristika motornih ulja je viskoznost definirana kao mjera unutarnjeg trenja koje djeluje kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju tekućina kada se one nalaze pod djelovanjem sile smicanja, odnosno to je otpor tekućine na smicanje njezinih čestica. Kada se tekućine gibaju, među njihovim česticama pa i između čestica tekućine i površine s kojima ona dolazi u dodir, nastaju sile trenja uzrokovane otporom tekućine prema smicanju čestica, ali i zbog hrapavosti tih površina. Viskoznost je promjenjiva veličina i ovisi o promjeni temperature i tlaka. Što je temperatura viša, viskoznost je manja, tekućina je rjeđa.

Indeks viskoznosti je empirijski broj koji pokazuje kako se viskoznost nekog ulja mijenja porastom ili sniženjem temperature. Visoki indeks viskoznosti označuje relativno malu sklonost promjeni viskoznosti s temperaturom, za razliku od nižeg indeksa viskoznosti koji znači veliku promjenu viskoznosti s temperaturom. Računski se dobiva na temelju vrijednosti viskoznosti određenih metodom ASTM D 445 pri 40 i 100 °C.

2. Aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti

Poboljšava indeksa viskoznosti utječu na ponašanje ulja u pogledu karakteristika tečenja. Osjetljivost poboljšava indeksa viskoznosti na mehanička naprezanja povećava se povećanjem molekulne mase polimernih dodataka. Velika smična naprezanja uzrokuju ireverzibilnu razgradnju molekula polimera i smanjuje njihovu molekulnu masu. Ovo smanjenje prosječne molekulne mase rezultira smanjenjem viskoznosti i indeksa viskoznosti [1,2].

Otapanjem polimernih poboljšava indeksa viskoznosti u mineralnom ulju nastaju koloidni sustavi određenih fizikalnih svojstava, koji ovise o prirodi i dužini molekula kao i vrsti otapala. Ta svojstva određena su oblikom, konformacijom otopljenih molekula i njihovim temperurnim promjenama.

Na otopljene molekule polimera djeluju dvije vrste sila:

- Intramolekulne sile – djeluju unutar molekule. Rezultat njihovog djelovanja jest da molekule poprimaju klupčastu konformaciju malog hidrodinamskog volumena te se neznatno povećava viskoznost.
- Intermolekulne sile – djeluju između molekula polimera i otapala. S njihovim povećanjem smanjuju se intramolekulna međudjelovanja - molekule polimera zauzimaju izdužene konformacije velikog hidrodinamskog volumena te se povećava viskoznost.

Na navedene mehanizme utječe temperatura, kvaliteta otapala polimera i molekulna masa polimera. Efikasnost otapala ovisi o njegovoj sličnosti s kemijskom strukturom polimera. Za istu količinu polimera otopljenog u različitim otapalima veću viskoznost daje dobro otapalo dok temperatura ima neznatan utjecaj. Topljivost polimera u ulju smanjuje se s povećanjem njegove molekulne mase [2,3].

Aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti nositelji su sljedećih karakteristika multigradnih motornih ulja [3]:

- na niskim temperaturama održavaju ulje dovoljno tekućim, tako da se prilikom starta motora s malim unutarnjim trenjem troši minimalna snaga motora i omogućuje sigurno pokretanje motora,
- na visokim temperaturama daju ulju veću viskoznost, koja osigurava potrebnu debljinu uljnog sloja i malu potrošnju ulja.

Najpoznatiji polimerni dodaci za poboljšavač indeksa viskoznosti su:

- polimetakrilati (PAMA),
- olefinski kopolimeri (OCP),
- hidrogenirani stiren-diensi kopolimeri.

2.1 Polimetakrilati (PAMA)

Polimetakrilatni aditivi su polimeri na temelju dugolančanih estera metakrilne kiseline (C_8-C_{20}) nastali slobodno-radikalском polimerizacijom odgovarajućih monomera.

Ovi polimeri osim što povećavaju viskoznost i indeks viskoznosti, mogu posjedovati i svojstva poboljšavač tecišta ulja, koja se postižu ugradnjom dugih alkilnih skupina u njihovu molekulnu strukturu. Duge alkilne skupine na metakrilatnom aditivu kokristaliziraju s dugolančanim parafinima ulja, ometaju povezivanje parafinskih kristala u veće nakupine i formiranje gela te time omogućavaju tečenje do nižih temperatura [1,3].

Poboljšavač indeksa viskoznosti na osnovi polimetakrilata, koji se koriste za motorna ulja imaju prosječnu molekulnu masu između 250 000 i 750 000 g/mol [1,4].

2.2 Olefinski kopolimeri (OCP)

Olefinski kopolimeri su kopolimeri etilena i propilena. Maseni udio etilena u OCP iznosi od 40 - 60 % m/m. Optimiziran omjer etilen - propilen bitno doprinosi učinkovitosti uguščivanja i topljivosti na niskim temperaturama. Veći udio etilena povećava viskoznost otopine, ali previše etilena dovodi do kristalizacije polimera i

netopljivosti na nižim temperaturama. Dakle, kopolimeri s prekomjerno visokim udjelom etilena povećavaju sklonost stvaranju kristalnih struktura s parafinskim ugljikovodicima mineralnog baznog ulja te time smanjuju protok ulja. Također je zbog male oksidacijske stabilnosti poželjan mali udjel propilena da se postignu najbolja moguća svojstva [1,2].

Uz dobra svojstva OCP posjeduje i dobru topljivost te toplinsku stabilnost. Zbog izvrsne sposobnosti uguščivanja, OCP ima važnu primjenu u motornim uljima.

OCP poboljšava indeksa viskoznosti ne posjeduju svojstvo poboljšava tecišta, već se u tu svrhu miješaju s 2 - 3 % konvencionalnih poboljšava tecišta [1].

Prosječna molekulna masa OCP kopolimera, koji se upotrebljava kao poboljšavalno indeksa viskoznosti kreće se od 50 000 do 200 000 g/mol [1,4].

Velika prednost OCP prema drugim poboljšavalima indeksa viskoznosti njegova je niska cijena.

2.3 Hidrogenirani stiren-dienski kopolimeri

Ovisno o vrsti prisutnog diena razlikuju se stiren-butadienski (SBC) i stiren-izoprenski (SIP) kopolimeri. Odlikuju se optimiziranom molekulnom masom otpornom na smična naprezanja prilikom uporabe u motornim uljima [1,2].

Stiren-izoprenski kopolimeri posjeduju dobra visokotemperaturna i niskotemperaturna svojstva (pumpabilnost). Prosječna molekulna masa stiren-izoprenskih kopolimera kreće se od 50000 do 100000 g/mol [1,4].

Najširu primjenu imaju kod motornih ulja. Također se mogu koristiti i u drugim područjima primjene uz strože zahtjeve za smičnu stabilnost, npr. kod transmisija u traktorima i za podmazivanje klipnih zrakoplovnih motora.

3. Smična stabilnost

Smična stabilnost je općenito definirana kao otpornost polimera na mehaničku razgradnju pod djelovanjem smičnog naprezanja i ovisi o molekulnoj masi i kemijskoj prirodi polimernog aditiva. Što je molekulna masa polimera veća, veća je i vjerojatnost da dođe do njegovog kidanja.

Kada su u primjeni polimeri izloženi utjecaju visokog smičnog naprezanja, dolazi do razaranja molekula. Proces smicanja je jednostavno homolitičko cijepanje veze ugljik-ugljik na dva polimerna radikala [2].

Smična stabilnost određuje se mjeranjem pada viskoznosti nakon višekratnog prolaska ulja kroz brizgaljku. Pad viskoznosti izračuna se prema formuli:

$$\text{pad viskoznosti (\%)} = \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} * 100$$

gdje je ν_1 = kinematička viskoznost svježeg ulja

ν_2 = kinematička viskoznost smicanog ulja

4. Specifikacije motornih ulja

Specifikacije motornih ulja služe proizvođačima motora i vozila, proizvođačima maziva, proizvođačima aditiva te korisnicima motornih ulja, a definiraju se s ciljem osiguranja neophodne kvalitete motornog ulja za podmazivanje modernih konstrukcija motora. Jedan od zahtjeva specifikacije je i smična stabilnost motornih ulja.

Za određivanje smične stabilnosti koristi se metoda DIN 51382 koju je prihvatio i CEC kao metodu CEC L-14-A-93 i ASTM kao ASTM D 6278, a koje su sastavni dio međunarodnih specifikacija za motorna ulja. Pad viskoznosti zbog naprezanja na smicanje uobičajeno se određuje nakon što ulje prođe kroz brizgaljku 30 ciklusa.

Tijekom eksploatacije motornog ulja pada viskoznost zbog kidanja molekula poboljšavača indeksa viskoznosti što smanjuje debljinu uljnog sloja te izaziva neželjene pojave trenja i trošenja. Zbog tog razloga, za motorna ulja koja sadrže polimerne aditive, specifikacije definiraju najmanju vrijednost kinematičke viskoznosti poslije smicanja (tablica 1) [5].

Tablica 1: SAE J300 May04 – Kinematička viskoznost pri 100 °C

SAE gradacije viskoznosti	Kinematička viskoznost pri 100 °C, mm ² /s	
	na manja	najviša
XW-20	5,6	9,3
XW-30	9,3	12,5
XW-40	12,5	16,3
XW-50	16,3	21,9

Proizvođači vozila i opreme OEM (Original engine manufacturer) skrenuli su pozornost na to da dosadašnji test za određivanje smične stabilnosti motornih ulja kod teško opterećenih dizelovih motora ne daje odgovarajuće rezultate i da ne dolazi do dovoljne zaštite opreme tijekom eksploatacije. Smatralju da je to posljedica velikih brzina kretanja, visokih opterećenja i visokih radnih temperatura gdje je ulje izloženo visokom smicanju što dovodi do pada viskoznosti, smanjenja debljine uljnog sloja i sposobnosti podmazivanja. Ulje više nije dovoljno viskozno da osigura zaštitu koju traži motor.

S ciljem pronalaženja odgovarajućeg rješenja predloženo je da se određivanje smične stabilnosti provede na već poznatom Orbahn Diesel Injector aparatu. Dogovoren je da se ispitivanje produži s 30 na 90 ciklusa kako bi rezultati ispitivanja bili bliži onima iz eksploatacije. Ustanovljena je nova metoda ASTM D 7109 koja se od dosadašnje metode za ispitivanje smične stabilnosti (ASTM D 6278) razlikuje u broju ciklusa ispitivanja te potrebnoj količini uzorka [6,7].

Uvođenjem novih ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) i API (American Petroleum Institute) specifikacija došlo je do promjene u zahtjevu za određivanje smične stabilnosti motornih ulja. Nove ACEA E6-04 i E7-04 specifikacije

te API CI-4 Plus i API CJ-4 postavljaju strože zahtjeve smične stabilnosti uz uporabu iste metode, ali s 90 umjesto dosadašnjih 30 ciklusa ispitivanja [5].

Osim ACEA i API specifikacija, određivanje smične stabilnosti ulja uporabom 90 ciklusa ispitivanja, zahtijevaju i neki proizvođači motora i vozila npr. Mercedes-Benz – sve specifikacije, Volvo za VDS-3 i VDS-4 te ostali proizvođači u skladu s ACEA i API specifikacijama [5,8].

Svi oni traže da kinematička viskoznost pri 100 °C nakon smicanja ostane u gradaciji prema SAE J300 klasifikaciji (tablica 1).

5. Eksperimentalni dio

Aparat za ispitivanje smične stabilnosti

Određivanje smične stabilnosti obavlja se na Orban Diesel Injector aparatu (slika 1) [6,7,9]. Aparat se sastoji od električnog motora koji pokreće dvostapnu pumpu za ubrizgavanje, rasprskača, komore za atomizaciju, staklenog spremnika s plaštrom za hlađenje, staklenog spremnika, manometra i brojača ciklusa.

Uzorak ispitivanog ulja volumena 200 cm³ podvrgava se naprezanju na smicanje koje se ostvaruje u određenim uvjetima tlaka, temperature i zadanog broja ciklusa. Prolazak ulja kroz rasprskač kod velike brzine smicanja uzrokuje degradaciju manje smično stabilnih polimernih molekula.

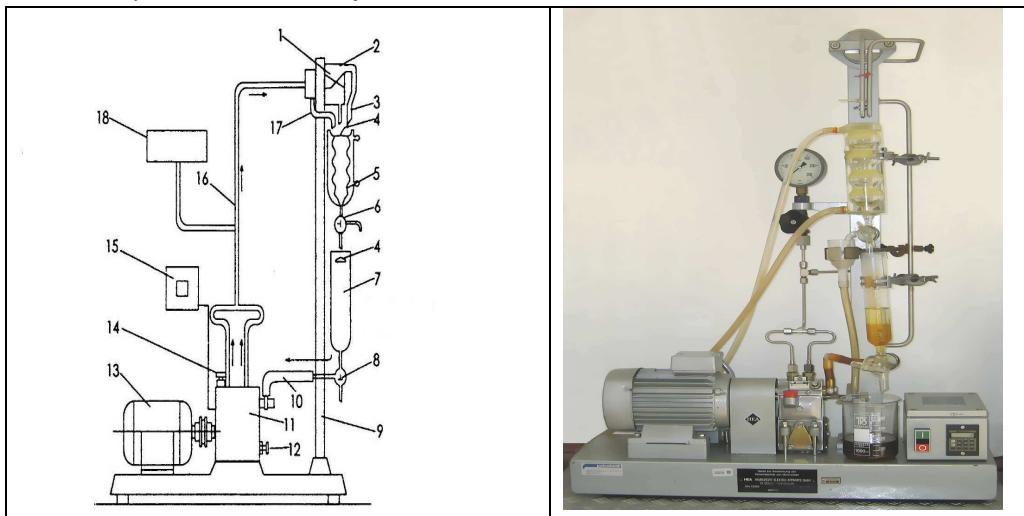
Da bi se odredio pad viskoznosti određuje se kinematička viskoznost svježeg ulja v_1 i ulja nakon smicanja v_2 metodom ASTM D 445 pri 100 °C. Određivanje kinematičke viskoznosti obavlja se mjeranjem vremena protjecanja određenog volumena tekućine kroz kalibrirani stakleni kapilarni viskozimetar pod utjecajem gravitacije i pri strogo kontroliranoj temperaturi. Kinematička viskoznost se izračunava množenjem vremena protjecanja tekućine s konstantom viskozimetra i izražava se u mm²/s. Smanjenje kinematičke viskoznosti odnosno postotak pada početne kinematičke viskoznosti ulja mjera je smične stabilnosti ulja koja sadrže polimere.

6. Rezultati i rasprava

Ispitivanje smične stabilnosti multigradnih motornih ulja provedeno je metodom ASTM D 7109 na uzorcima gradacije viskoznosti SAE 15W-40. Uzorci su namiješani uporabom istog paketa aditiva (DI), s istim početnim vrijednostima za kinematičku viskoznost pri 100 °C ($KV_{100} = 14,5 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$) i dinamičku viskoznost pri -20 °C ($CCS_{-20} = 6\,650 \pm 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), ali uz dodatak tri vrste komercijalnih poboljšavala indeksa viskoznosti.

Uspoređivana su poboljšavala indeksa viskoznosti na osnovi polimetakrilata (A), olefinskih kopolimera različitih proizvođača (B1, B2, B3 i B4) i stiren-izoprenskog kopolimera (C). Svrha ispitivanja je bila utvrditi zadovoljavaju li navedena poboljšavala indeksa viskoznosti pri produženom testu smične stabilnosti (90 ciklusa) nove specifikacije motornih ulja.

Slika 1: Aparat za određivanje smične stabilnosti



Dijelovi aparata:

- | | |
|--|---|
| 1. Brizgaljka | 10. Spoj s crpkom – usisni otvor |
| 2. Komora za atomizaciju | 11. Dvostapna crpka za ubrizgavanje |
| 3. Izlaz iz komore za atomizaciju | 12. Vijak za podešavanje crpke |
| 4. Razdjelna ploča | 13. Električni motor |
| 5. Stakleni spremnik s plaštom za hlađenje | 14. Odzračni vijak |
| 6. Troputni pipac za ispust iz hladila | 15. Brojač |
| 7. Stakleni spremnik | 16. Tlačna cijev od crpke do brizgaljke |
| 8. Troputni pipac za ispust iz spremnika | 17. Povratni vod prelivanja |
| 9. Držać kolone | 18. Tlakomjer |

Ispitivanje je provedeno u dva koraka. Za određivanje pada viskoznosti uzorak se uzimao nakon 30 i 90 ciklusa.

U tablici 2 navedeni su rezultati ispitivanja smične stabilnosti motornih ulja u ovisnosti o vrsti i koncentraciji polimernih poboljšavala indeksa viskoznosti.

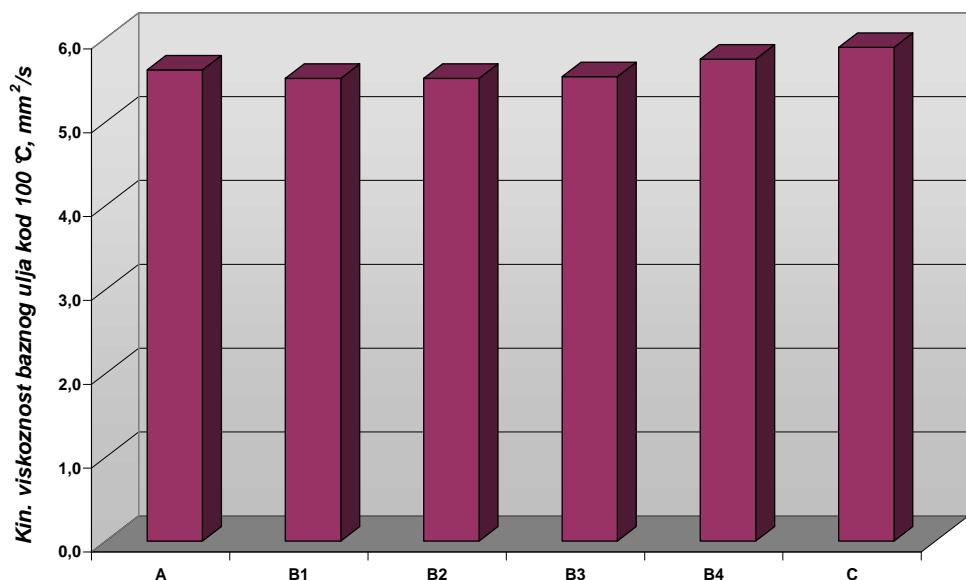
Podaci iz tablice 2 pokazuju da se za formuliranje motornih ulja s unaprijed zadanim uvjetima, kinematička viskoznost baznog ulja pri 100 °C pojedinih uzoraka nije znatno razlikovala (0 – 0,37 mm²/s) što je vidljivo i na slici 2. Istovremeno, koncentracija poboljšavala indeksa viskoznosti bila je različita (slika 3), znatno veća za poboljšavala na osnovi OCP-a u odnosu na poboljšavala na osnovi polimetakrilata A) i stiren-izoprena (C).

Rezultati ispitivanja ukazuju na očekivanu degradaciju ulja, jer se smanjuje kinematička viskoznost ispitivanog ulja (slika 4).

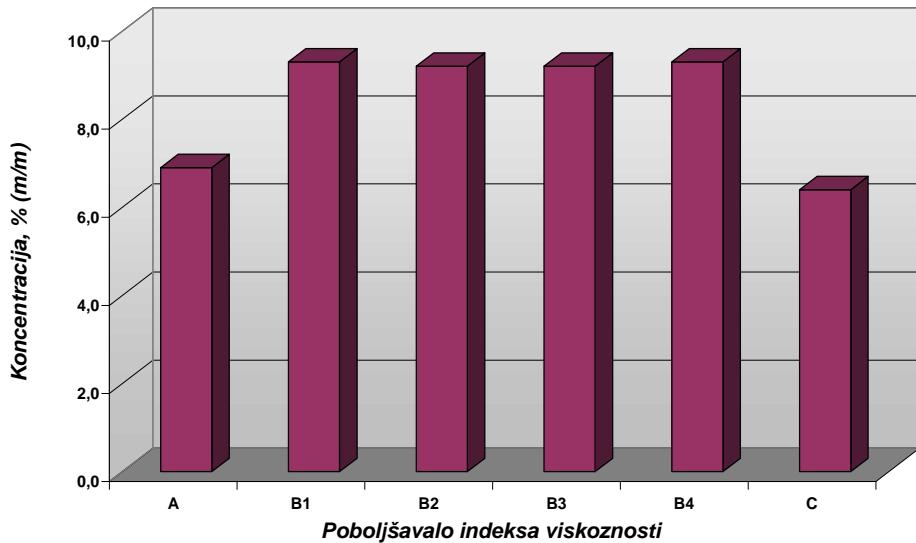
Tablica 2 : Rezultati ispitivanja smične stabilnosti motornih ulja

Svojstvo	Poboljšava i indeksa viskoznosti						Metoda
	A	B1	B2	B3	B4	C	
Koncentracija poboljšava IV, % (m/m)	6,9	9,3	9,2	9,2	9,3	6,4	—
Kinematička viskoznost baznog ulja pri 100 °C, mm ² /s	5,62	5,52	5,52	5,54	5,75	5,89	ASTM D 445
Kinematička viskoznost motornog ulja pri 100 °C, mm ² /s	14,44	14,45	14,44	14,6	14,56	14,41	ASTM D 445
Smična stabilnost KV pri 100 °C nakon smicanja, mm ² /s - pad viskoznosti nakon 30 ciklusa, %	12,53 13,23	13,19 8,72	13,05 9,63	13,44 7,94	13,15 9,68	13,47 6,49	ASTM D 7109
Smična stabilnost - KV pri 100 °C nakon smicanja, mm ² /s - pad viskoznosti nakon 90 ciklusa, %	12,35 14,17	12,91 10,66	12,82 11,22	13,16 9,86	12,93 11,20	12,38 14,09	ASTM D 7109

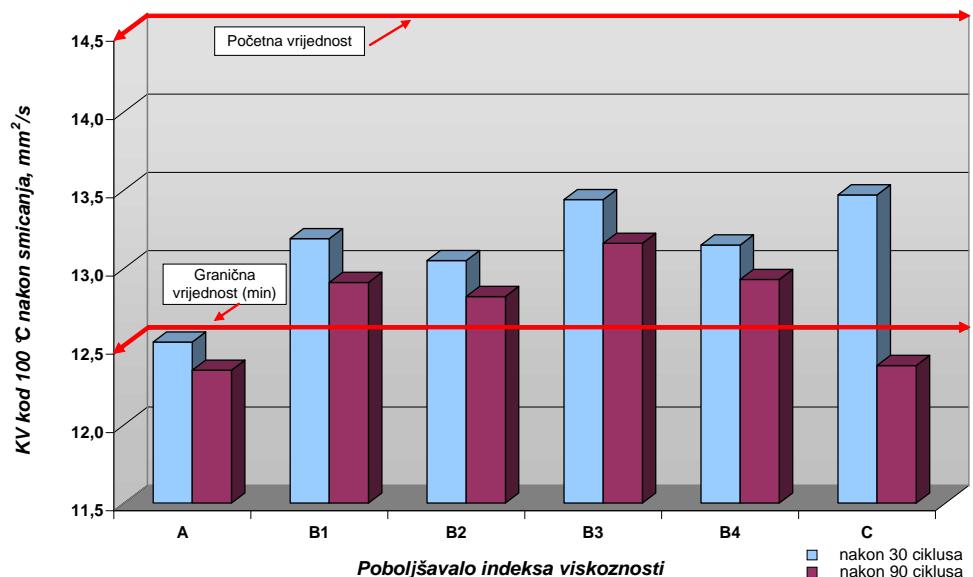
Slika 2: Kinematička viskoznost baznog ulja pri 100 °C



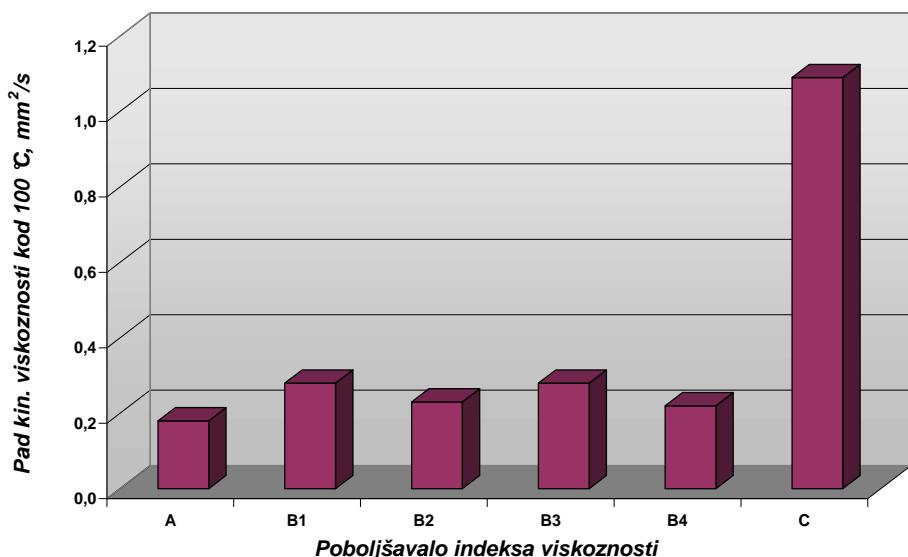
Slika 3: Koncentracija poboljšavala indeksa viskoznosti u ulju



Slika 4: Kinematička viskoznost pri 100 °C nakon 30 i 90 ciklusa ispitivanja



Slika 5: Pad kinematičke viskoznosti od 30. do 90. ciklusa ispitivanja



Uzorci B1, B2, B3, i B4 na osnovi OCP-a pokazuju vrlo dobру stabilnost na smično naprezanje i zadovoljavaju zahtjeve smične stabilnosti s 90 ciklusa ispitivanja, tj. motorno ulje ostaje unutar gradacije viskoznosti.

Uzorci A i C, koji su zadovoljili zahtjeve specifikacija s 30 ciklusa ispitivanja, kod ispitivanja smične stabilnosti s 90 ciklusa ispitivanja pokazuju pad kinematičke viskoznosti ispod granične vrijednosti od $12,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ te time nisu zadovoljili zahtjeve novih specifikacija motornih ulja.

Kod uzorka A pad kinematičke viskoznosti nakon nastavka ispitivanja nije velik i iznosi $0,18 \text{ mm}^2/\text{s}$ (slika 5). Da bi se postigla minimalna kinematička viskoznost, koju traže nove specifikacije motornih ulja, potrebno je ulja s poboljšavalom indeksa viskoznosti na osnovi polimetakrilata namiješati s nešto većom početnom kinematičkom viskoznosću.

7. Zaključak

1. Nove međunarodne specifikacije ACEA i API zahtijevaju da se smična stabilnost motornih ulja ispituje metodom s 90 ciklusa prolaska ulja kroz brizgaljku umjesto s dosadašnjih 30 ciklusa; navedeni zahtjev prihvatili su i mnogi proizvođači vozila.
2. Za određivanje smične stabilnosti definirana je nova metoda s 90 ciklusa ispitivanja ASTM D 7109.

3. Za proizvodnju multigradnog motornog ulja iste viskoznosti potrebne su različite koncentracije poboljšavača indeksa viskoznosti; najveća koncentracija aditiva potrebna je za poboljšavača indeksa viskoznosti na osnovi OCP-a.
4. Najbolju smičnu stabilnost nakon 90 ciklusa ispitivanja imaju poboljšavači indeksa viskoznosti na osnovi OCP-a.
5. Motorno ulje s poboljšavalom indeksa viskoznosti na osnovi stiren-izoprena (C) ima znatan pad viskoznosti povećanjem ispitivanja s 30 na 90 ciklusa te ne zadovoljava zahtjeve novih međunarodnih i OEM specifikacija.

8. Literatura

1. Mortier R.M., Orszulik S.T.: *Chemistry and Technology of Lubricants*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
2. Janović Z.: *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
3. *Maziva i podmazivanje*, JUGOMA, Zagreb, 1986.
4. Dardin A.: Chemistry and Application of Viscosity Index Improvers, Proceedings of the 12th International Colloquium of Tribology, Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, (2000) 631.
5. ACEA European Oil Sequences 2007, Brussels, Belgium, 2007
6. ASTM D 7109-04 Standard Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus at 30 and 90 Cycles
7. ASTM D 6278-06 Standard Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus
8. Classifications and Specifications Handbook – Automotive Engine Lubricants 2005, Chevron Oronite Company LLC
9. Denis J., Briant J., Hipeaux J.C.: *Lubricant properties analysis & Testing*, Edition Technip, Paris, 2000.

UDK	ključne riječi	key words
665.765.038.64	poboljšivači viskoznosti	viscosity improvers
678.744.33	polialkilmetakrilatni poboljšivač indeksa viskoznosti	polyalkylmetacrylate VI improver (PAMA)
621.892.097.2	multigradno motorno ulje	multigrade motor oil
532.133.091	smična stabilnost	shear stability
.002.237	gledište pooštrenja zahtjeva	viewpoint of increasing requirement

Autori

Višnja Mihaljuš-Sklepić, dipl.ing., Marijan Podobnik, dipl.ing., Josip Bambić, dipl.ing. INA d.d. Zagreb, Rafinerija nafte Rijeka, M. Barača 26, Rijeka, Hrvatska
e-mail: Visnja.Mihaljus-Sklepic@ina.hr

Primljeno

22.2.2008.