

Vlastnosti a struktura oxidických vrstev na slitinách titanu

Bc. Jan Krčil

Vedoucí práce: Ing. Jana Sobotová, Ph.D

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou tvorby a charakterizace tenké oxidické vrstvy tvořící se na titanu a jeho slitinách. Oxidická vrstva je nositelkou výrazné korozní odolnosti a biokompatibility. Díky tomuto faktu nacházejí materiály na bázi titanu výrazné využití v oblasti biomedicíny. Experiment byl v rámci této práce proveden na třech materiálech, které jsou hojně využívány v lékařských aplikacích (cp titan grade 2, slitina Ti6Al4V a korozivzdorná ocel 316L). Povrch materiálů byl upraven PVD povlakem ze slitiny Ti39Nb. Povrchová vrstva byla připravena procesem termické oxidace za jednotné teploty 600 °C a po tři různé oxidační doby (1 hodina, 4 hodiny, 8 hodin). Následně byla zkoumána tloušťka vytvořené vrstvy a její vlastnosti.

Klíčová slova

Titan, termická oxidace, tvorba oxidů, povrchová vrstva, biokompatibilita, PVD, implantáty,

1. Úvod

Předložená práce je částí diplomové práce, kde se předpokládá dokončení a prohloubení analýzy povrchových vrstev připravených pomocí termické oxidace. Experimentální část práce se zabývá studiem vytvoření, kinetikou růstu a vlastnostmi vytvořené povrchové vrstvy. Práce poslouží jako referenční bod pro další práce s podobným zaměřením, neboť problematika tvorby oxidické vrstvy pomocí termické oxidace na tenkém PVD povlaku nebyla dosud zkoumána. Zároveň výsledky této práce poslouží k usnadnění povrchových úprav prováděných na materiálech používaných v oblasti biomedicíny.

2. Materiály

Zde vypsané materiály jsou materiály dále užité v experimentální části. Jedná se o tři materiály užité jako podkladové, které byly povlakovány slitinou TiNb. Cílem je vytvořit kombinaci výrazných bio-vlastností (povlak TiNb), a zároveň zachovat nižší cenu (základní materiál z korozivzdorné oceli 316L, cp Ti grade-2 Ti6Al4V).

2.1. Ocel 316L

Jedná se o austenitickou korozivzdornou ocel (chemické složení a vybrané mechanické vlastnosti viz tabulky 1 a 2). Jde o hojně využívaný materiál při výrobě ortopedických implantátů. Používán je zejména pro nižší cenu, snazší výrobu a méně obtížné svařování při porovnání s titanem, titanovými a Cr–Mo slitinami. Zároveň si ovšem ocel 316L zachovává vlastnosti žádoucí pro použití v biomedicině [1].

Tabulka 1. – Chemické složení oceli 316L [2]

Mat.	Chemické složení [%]								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
316L	0.03	2.0	0.75	0.045	0.3	16.0-18.0	2.0-3.0	10.0-14.0	0.1

Tabulka 2. – Mechanické vlastnosti oceli 316L [2]

Materiál	R _m [MPa]*	R _{p0,2} [MPa]*	Tažnost [%]
316L	485	170	40

*minimální hodnoty

2.2. Čistý titan

Označován jako CP (Commercially Pure) titan, neboť není možné získat 100% čistý titan, vždy je přítomno určité množství nečistot. V kategorii CP titanu je možno nalézt více materiálů – jde se o jednotlivé „stupně“ (v angličtině tzv. „grades“), které se liší čistotou, resp. chemickým složením. Základní jsou: CP titan grade 1 (99,5 % Ti), grade 2 (99,3 % Ti), grade 3 (99,3 % Ti), grade 4 (99,0 % Ti) a grade 7 (99,4 % Ti). Ačkoliv každý z jednotlivých materiálů obsahuje jiná množství N, Fe a O, maximální přípustné obsahy C a O jsou vždy předepsány. V případě C má být obsažené množství nižší 0,1 hm. %; obsažené množství H má být nižší 0,015 hm. % [3, 4].

Změnu mechanických vlastností v závislosti na čistotě titanu je možno vidět v tab. 3. Z tabulky je patrné, že s rostoucí čistotou titan klesají jeho pevnostní vlastnosti, zatímco se zvyšuje tažnost.

Tabulka 3. – Změna mechanických vlastností CP titanu v závislosti na čistotě materiálu [5]

Materiál	R _m [MPa]*	R _{p0,2} [MPa]*	Tažnost [%]
Grade 1	241	172	24
Grade 2	345	276	20
Grade 3	448	379	18
Grade 4	552	483	15

*minimální hodnoty

2.3. Slitina Ti–6Al–4V

Materiál byl původně vyvinut za účelem použití v leteckém a vojenském průmyslu. Postupně (zhruba od 60. let 20. století) byl díky svým vlastnostem zařazen pro užití v lékařských aplikacích. Díky kombinaci vysoké korozní odolnosti, dobrých chemických a mechanických vlastností se jedná o jednu z nejrozšířenějších slitin používaných v biomedicině; v určitých aplikacích (vzhledem k lepším mechanickým vlastnostem) nahrazující CP titan. Nedávné studie [4, 5] však ukazují na možnost problému uvolňování iontů hliníku a vanadu při dlouhodobém kontaktu s lidským tělem, které mohou způsobovat Alzheimerovu chorobu, či osteomalacii [3, 4, 6, 7].

Jedná se o slitinu spadající mezi $\alpha+\beta$ slitiny; dle rozdělení titanových slitin spadá do kategorie grade 5. Někdy může být také značena jako Ti-6/4. Tato slitina je také k dispozici ve variantě Ti–6Al–4V ELI (Extra Low Interstitial), kde je snížen obsah škodlivých prvků, zejména kyslíku pod 0,13 hm.% [3, 4].

Základní mechanické vlastnosti obou variant slitiny uvádí tabulka 4. Z tabulky je patrné, že nižší obsah intersticiálních prvků nemá vliv na tažnost materiálu, snižuje ovšem mez pevnosti a smluvní mez kluzu; zhruba o 30 MPa.

Tabulka 4. – Základní mechanické vlastnosti slitiny Ti–6Al–4V [5]

Materiál	R_m [MPa]*	$R_{p0,2}$ [MPa]*	Tažnost [%]
Ti–6Al–4V	896	827	10
Ti–6Al–4V ELI	862	793	10

* minimální hodnoty

2.4. Slitina TiNb

Jak již bylo uvedeno, slitiny Ti–6Al–4V mohou být pro lidské tělo toxické. Z tohoto důvodu vzniká tendence o používání titanových slitin, které neobsahují hliník nebo vanad. Jednou z možných cest jsou titanové β -slitiny stabilizované niobem (který není toxický). Tyto slitiny vyhovují jak svými mechanickými vlastnostmi (např. Youngův modul mají nižší než Ti–6Al–4V), tak korozivzdorností i biokompatibilitou [1, 7 – 10].

Vlastnosti slitin založených na bázi Ti-Nb mohou být dále zlepšovány legováním prvků jako jsou Zr, Ta, Pt nebo O. Takže mimo základních TiNb slitin (např. Ti–45Nb), existují i komplexnější slitiny (např. Ti–13Nb–13Zr, Ti–18Nb–5Mo–5Sn a jiné) [3].

3. Oxidická vrstva

Korozní odolnost titanu a jeho slitin je způsobena tím, že se na povrchu materiálu tvoří ochranná oxidická vrstva, která je stabilní a silně přilnavá k základnímu materiálu (vazební síla povrchové vrstvy k podkladu je zhruba 300 kcal/mol). Tvorba této vrstvy je podmíněna vysokou reaktivností titanu a proces jako takový nastává několik mikrosekund po vystavení titanového materiálu atmosféře, či vlhkosti [3].

Rychlost tvorby oxidické vrstvy na povrchu je možno urychlit pomocí vnějších podmínek (podmínek oxidace). A to tím, že je materiál vystaven silnějším oxidačním podmínkám, jako např.: ohřev na vyšší teploty, vystavením silnějším oxidantům (HNO_3 , C(R)O_3 a jiné), či anodickou oxidací v elektrolytu [11].

3.1. Složení oxidické vrstvy

Oxidická vrstva na povrchu titanu je tvořena třemi oxidy: oxidem titaničitým (TiO_2), oxidem titanatým (Ti_2O_3) a oxidem titanitým (TiO). Ze zmíněných oxidů je TiO_2 nejběžnější a termodynamicky nejstabilnější; je základním oxidem tvořícím povrchovou vrstvu na titanu a jeho slitinách. TiO_2 se může vyskytovat ve třech různých krystalických strukturách (anatás, brookit a rutil), ale může být i amorfním. Tyto varianty mají stejné chemické složení, liší se však uspořádáním svých atomů. Rozdílnou strukturou jsou dány i rozdílné vlastnosti jednotlivých fází. Z hlediska biokompatibility autor [3] uvádí, že pro lidské tělo je nejvhodnější rutilová fáze oxidu titaničitého [3].

Primárním prvkem pro tvorbu oxidické vrstvy je tedy titan. V celkovém složení povrchové vrstvy se ovšem mohou vyskytovat komplexní oxidy, a to v závislosti na složení slitiny (např. Al_2TiO_5 na slitině Ti–6Al–4V, Nb_2O_5 a NbO_2 na slitinách TiNb, či NiTiO_3 na slitině NiTi). Případně mohou vznikat titanové oxidy, které jsou dopovány stopovým množstvím jiných prvků. Tato stopová množství následně ovlivňují vlastnosti vzniklých oxidických vrstev [3].

4. Experiment

V experimentální části práce byla provedena příprava vzorků a následně samotné vytvoření povrchové oxidické vrstvy pomocí metody termické oxidace. Následně byl na vybraných vzorcích připraven metalografický výbrus, který byl použit pro pozorování na světelném mikroskopu. Byla měřena tloušťka oxidické vrstvy a hloubka ovlivnění PVD vrstvy, resp. základního materiálu.

4.1. Příprava vzorků

Materiály použitými pro experiment jsou CP titan grade-2, titanová slitina Ti-6Al-4V ELI a korozivzdorná ocel 316LVM. Chemické složení jednotlivých materiálů uvádějí tabulky 5, 6 a 7.

Chemické složení materiálů bylo ověřeno pomocí ručního analyzátoru kovů (spektrometru) Olympus Innov-X Delta od firmy Innov-X Systems Inc.

Tabulka 5. – Chemické složení titanu grade 2 udávané výrobcem

Chemické složení (hmotnost %) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Al	V	Ni	Mo	Jiné	Ti
0.25	0.03	0.08	0.0125	0.3	---	---	---	---	---	balanc

Tabulka 6. – Chemické složení oceli 316LVM udávané výrobcem

Chemické složení (hmotnost %) (maximální hodnoty)										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	PRE
0.022	0.35	1.75	0.021	0.001	17.18	2.71	14.1	0.06	0.094	26.123

Tabulka 7. – Chemické složení Ti-6Al-4V ELI udávané výrobcem

Chemické složení (hmotnost %) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Al	V	Ni	Mo	Jiné	Ti
0.13	0.05	0.08	0.012	0.25	6.5	4.5	---	---	---	balanc

Výchozím materiálem byly tyče z jednotlivých materiálů, které byly nařezány na vzorky o průměru 15 mm a tloušťce 8 mm. Z důvodu nutnosti, co nejvíce eliminovat odchylky mezi povrchem jednotlivých vzorků, byl povrch vzorků broušen a leštěn.

Vzorky byly zalisovány do fixačního materiálu a následně broušeny za pomoci několika tříd brusných papírů (P80, P180, P220, P380, P400, P600, P800, P1000, P2400 a P4000 vzeštně) na brusce MTH KOMPAKT 1031 za nízkých brusných rychlostí. Po broušení následovalo leštění vzorků na leštičce MTH KOMPAKT 1031 (opět za nízkých brusných rychlostí), aby se na vzorcích docílilo zrcadlového vzhledu. Následně byly vzorky vyjmuty z fixačního materiálu, a aby se zabránilo případné degradaci, byly vzorky zavařeny do folie.

Vyleštěné vzorky byly následně povlakovány. Jednalo se o PVD povlakování na povlakovacím zařízení Flexicoat 850, Hauzer, přičemž byl použit target ze slitiny Ti39Nb (parametry procesu viz tab. 8).

Vzorky s naneseným PVD povlakem již bylo možno užít pro samotný proces termické oxidace. Z důvodu zabránění případnému poškození byly povlakované vzorky opět zavařeny do folie a vyjmuty byly až před samotným oxidačním procesem.

Tabulka 8. – Parametry procesu PVD povlakování

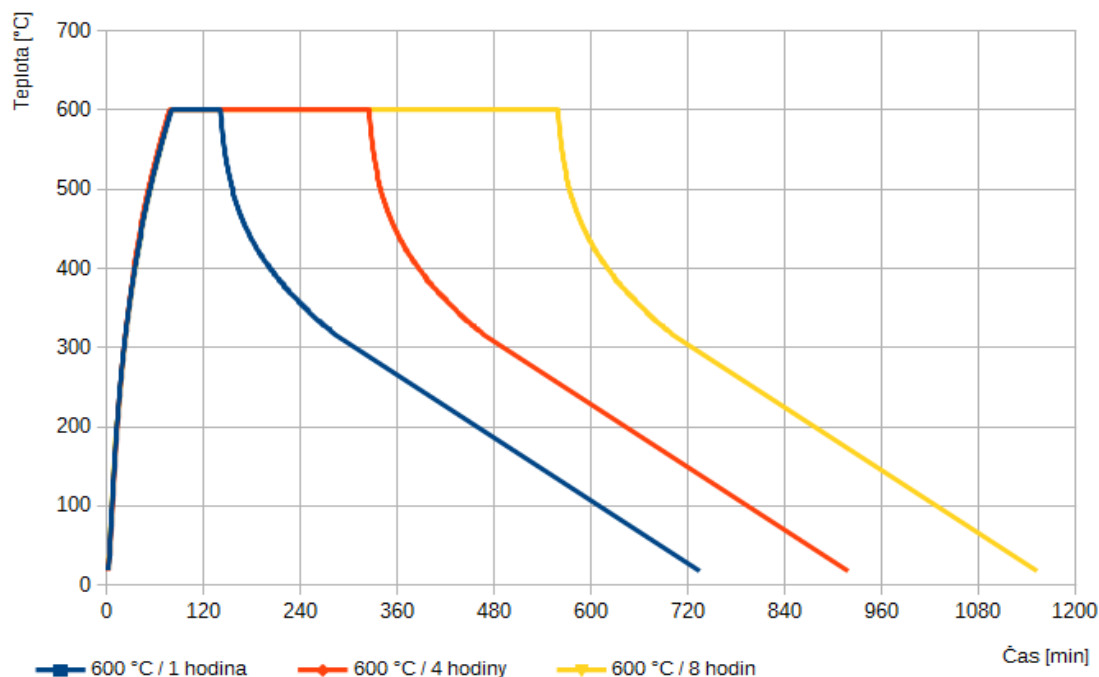
Parametr	Jednotky	Hodnoty
Teplota	[°C]	500
Napětí	[V]	250
Naprašovací síla	[kW]	5
Tloušťka vrstvy	[μm]	1,5

4.2. Průběh experimentu

Na základě dostupné literatury a článků a vzhledem ke zkušenostem z bakalářské práce [12] byly stanoveny následující parametry oxidačního procesu. Oxidace probíhala za teploty stanovené na 600 °C a to po tři různé doby oxidace; 1 hodina, 4 hodiny a 8 hodin. Vzorky byly označeny pomocí gravírovací tužky na rubové straně, tedy straně, která nebyla broušena a leštěna.

Vlastní oxidace byla realizována v peci za přítomnosti vzdušné atmosféry. Celý proces oxidačního procesu dokumentuje obrázek 1.

Podobně jako byly stanoveny parametry oxidického procesu, tak byl také stanoven průběh oxidačního procesu. Pro vytvářenou oxidickou vrstvu je vhodnější, aby teplotní změny probíhaly pozvolna a spojitě, nikoliv skokově. Vzorky jsou zakládány do studené pece a ohřívány na oxidační teplotu a následně, po skočení oxidační periody, byly v peci ponechány k pomalému ochlazení. Takto provedeným procesem oxidace je zajištěna snaha o to, aby bylo dosaženo co nejlepší adhezivity oxidické vrstvy k základnímu materiálu.



Obr. 1. Průběh oxidačního procesu

Po vyjmutí vzorků z pece byla dokumentována barva povrchové vrstvy, neboť jak uvádí literatura [3], oxidické vrstvy různých tlouštěk se vykazují rozdílným zbarvením.

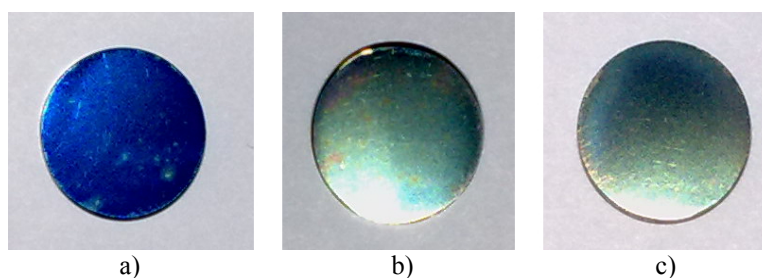
Pro samotné pozorování a vyhodnocení na světelném mikroskopu Neophot 32 musel být vzorek patřičně připraven. Vybraný vzorek nebyl řezán (či případně lámán, jak je obvyklé při vyhodnocování tenkých povlaků), jak by bylo pro měření obvyklé, neboť by procesem řezání mohlo dojít k poškození vytvořené povrchové vrstvy (jak již bylo pozorováno při přípravě

vzorků pro předcházející práce [12]). Vzorek byl zalisován do vodivého fixačního materiálu. Vodivý fixační materiál byl vybrán z důvodu plánovaného pozorování na elektronovém mikroskopu. V případě užití nevodivého materiálu by se muselo, pro pozorování na elektronovém mikroskopu, přistoupit k vyjmutí vzorku z fixačního materiálu a tím by mohlo dojít k poškození povrchové vrstvy.

Zafixované vzorky byly následně broušeny na brusných papírech z Al_2O_3 a SiC (jednalo se o brusné papíry P80, P180, P220, P380, P600, P800, P1000, P2400 a P4000), po broušení následovalo jejich leštění a leptání. Tato příprava vzorků, ačkoliv přímo sama o sobě nevykazuje žádné hmatatelné výsledky, je důležitou částí práce. Neboť pokud by vzorky a jejich metalografické výbrusy nebyly připraveny s dostatečnou péčí, mohlo by nastat celkové znehodnocení vzorků.

4.3. Výsledky a jejich diskuze

Z pozorování zbarvení vzorků po oxidaci (viz obr. 2) vyplývá, že s narůstající dobou oxidace (a tedy lze předpokládat i s narůstající tloušťkou vytvořené povrchové vrstvy, jak uvádí autor [3]) nastává změna barvy. Od tmavých barev, kterými se vyznačují tenčí vrstvy k světlejším barvám, kterými se vyznačují silnější vrstvy.

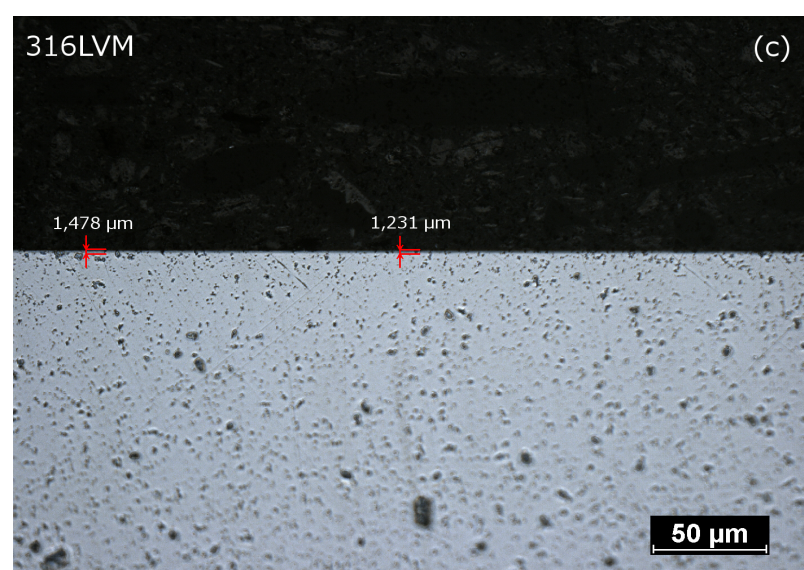
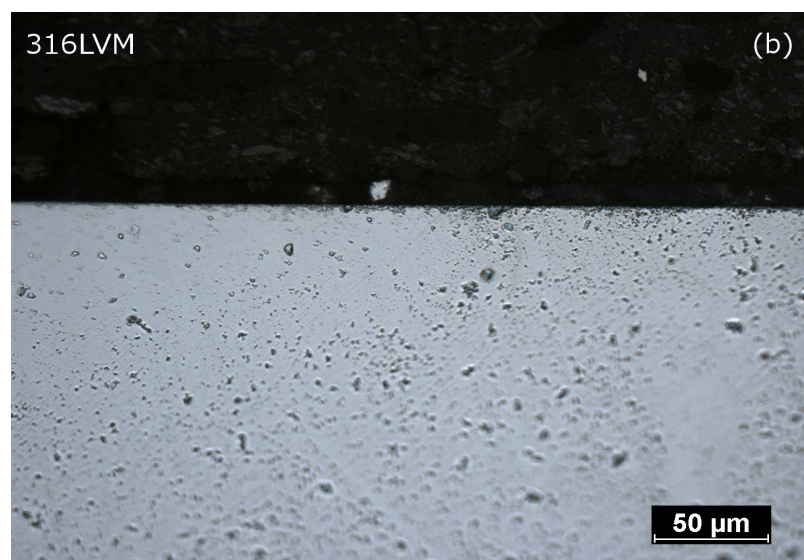
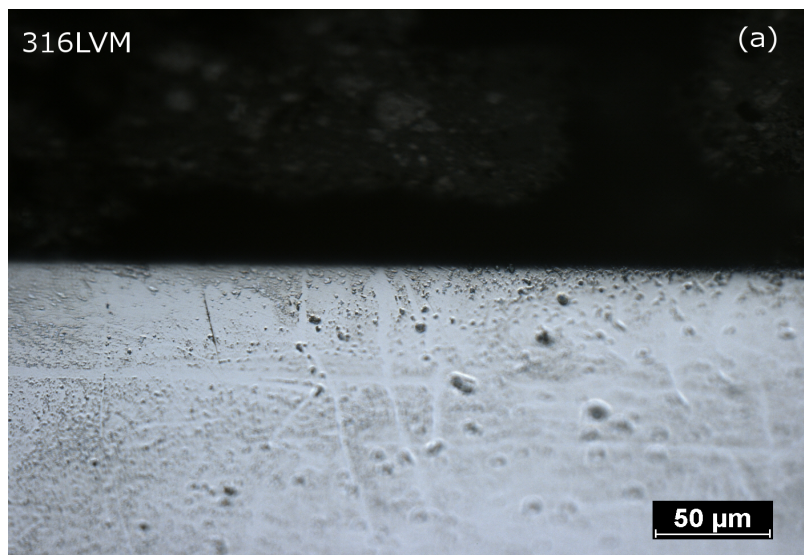


Obr. 2. Zabarvení vzorků z Ti grade-2 po oxidaci 600 °C po: a) 1 hodinu; b) 4 hodiny; c) 8 hodin

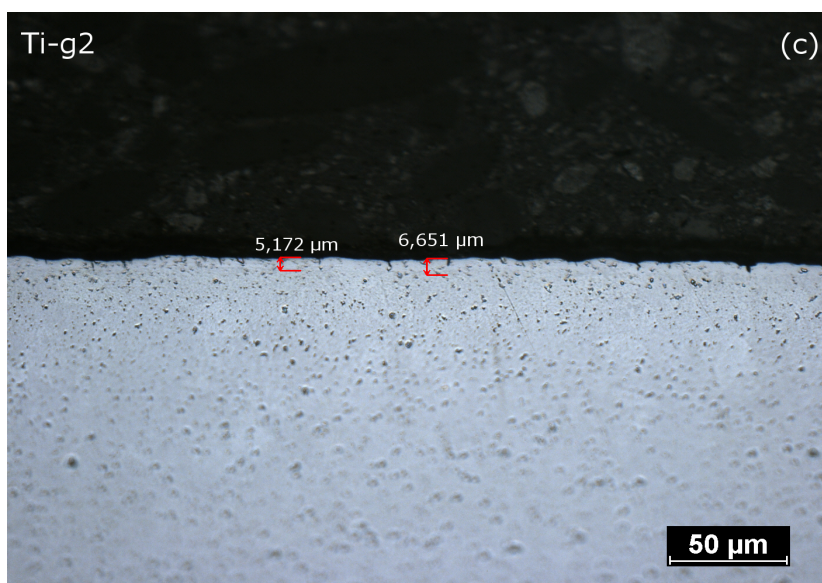
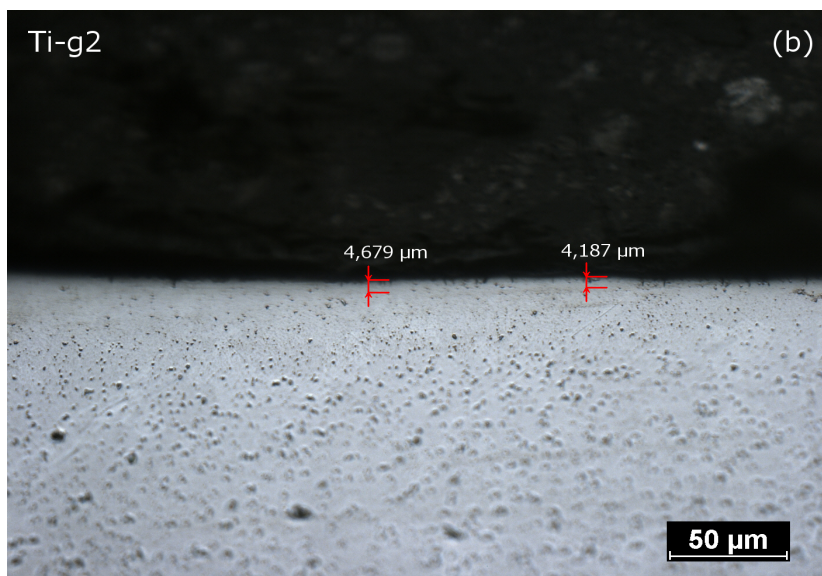
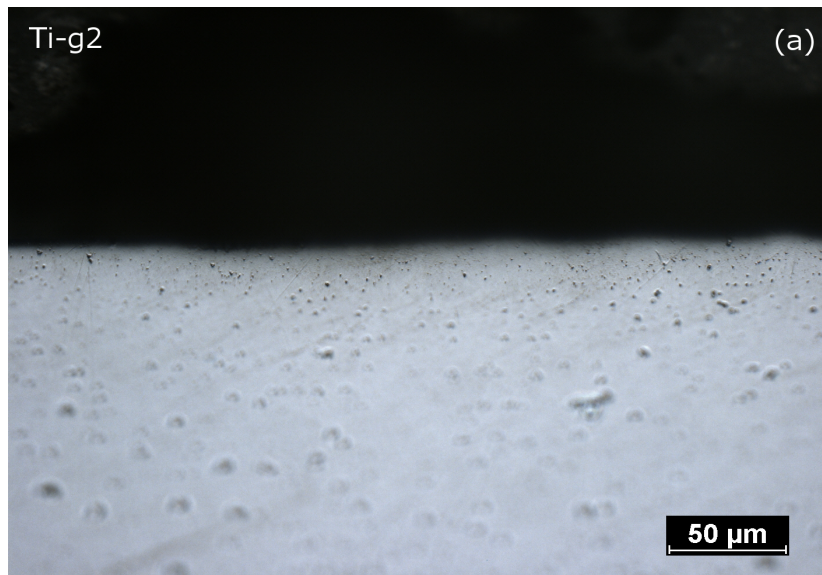
Na obrázku 3 je porovnání nenaleptaného stavu vzorků z korozivzdorné oceli 316LVM. Vzorky byly oxidovány za teploty 600 °C po doby oxidace 1 hodiny (obr. 3a), 4 hodin (obr. 3b) a 8 hodin (obr. 3c). Po 1 a 4 hodinách oxidace nebyly pomocí světelné mikroskopie identifikovány žádné povrchové vrstvy. Po oxidaci 8 hodin byla na povrchu vzorku patrná velmi tenká a souvislá vrstva v rozsahu tloušťky zhruba 1-1,5 μm . Zde se patrně jedná o PVD vrstvu, která na jiných snímcích nemusí být zřetelnou vlivem broušení a leštění.

Na obrázku 4 je porovnání nenaleptaného stavu vzorků z titanu grade-2. Vzorky byly oxidovány za teploty 600 °C po doby oxidace 1 hodiny (obr. 4a), 4 hodin (obr. 4b) a 8 hodin (obr. 4c). Po 1 hodině oxidace nebyly pomocí světelné mikroskopie identifikována žádná povrchová vrstva. Po oxidaci 4 hodin byla na povrchu vzorku patrná bílá, tenká a souvislá vrstva v rozsahu tloušťky zhruba 4-4,7 μm . Po oxidaci 8 hodin byla na povrchu vzorku patrná bílá a souvislá vrstva v rozsahu tloušťky zhruba 5-7 μm . V tomto případě nelze pomocí světelné mikroskopie v neleptaném stavu přesněji určit o jaké vrstvy se jedná.

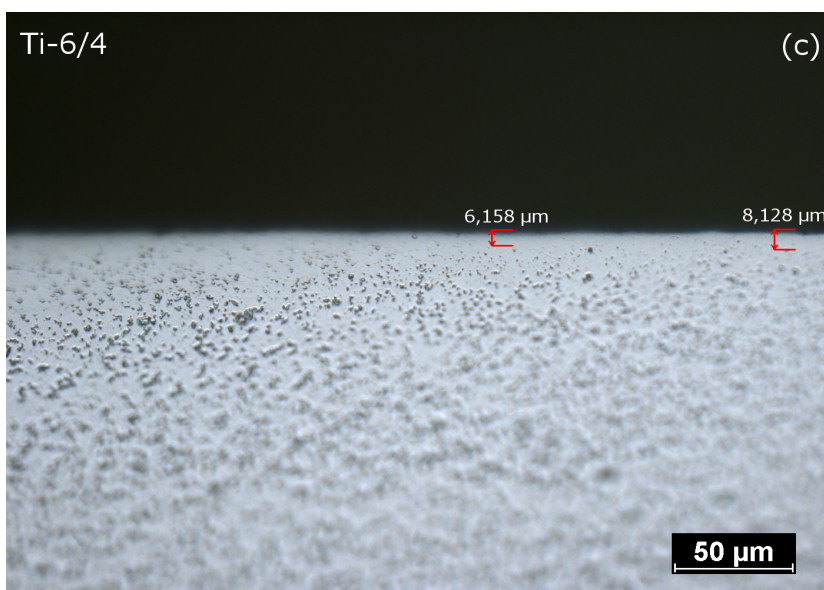
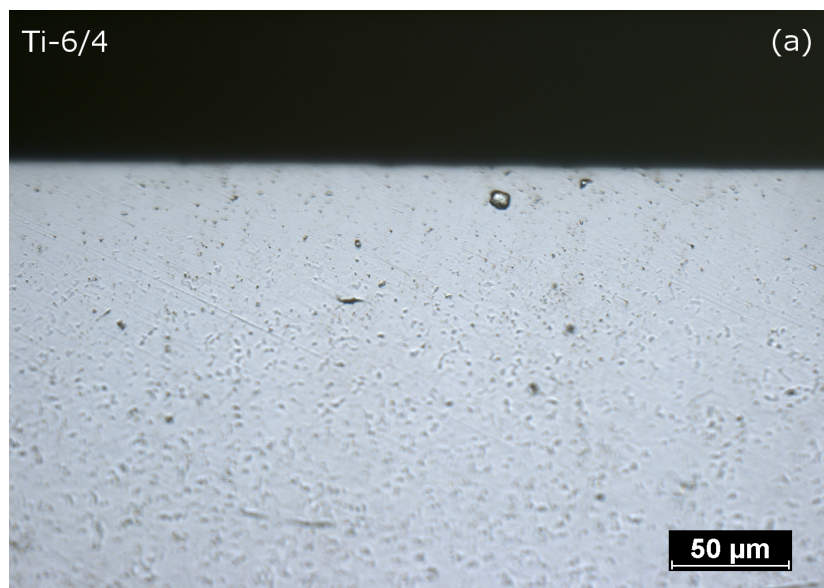
Na obrázku 5 je porovnání nenaleptaného stavu vzorků z titanové slitiny Ti-6Al-4V ELI. Vzorky byly oxidovány za teploty 600 °C po doby oxidace 1 hodiny (obr. 5a), 4 hodin (obr. 5b) a 8 hodin (obr. 5c). Po 1 a 4 hodinách oxidace nebyly pomocí světelné mikroskopie identifikovány žádné povrchové vrstvy. Po oxidaci 8 hodin byla na povrchu vzorku patrná bílá a souvislá vrstva v rozsahu tloušťky zhruba 6-8,2 μm . Podobně jako u vzorků z CP titanu ani zde není v tomto stavu, pomocí světelné mikroskopie, možno přesněji určit o jakou vrstvu se jedná.



Obr. 3. ocel 316LVM, oxidováno 600 °C a) 1 hodinu; b) 4 hodiny; c) 8 hodin, neleptaný stav

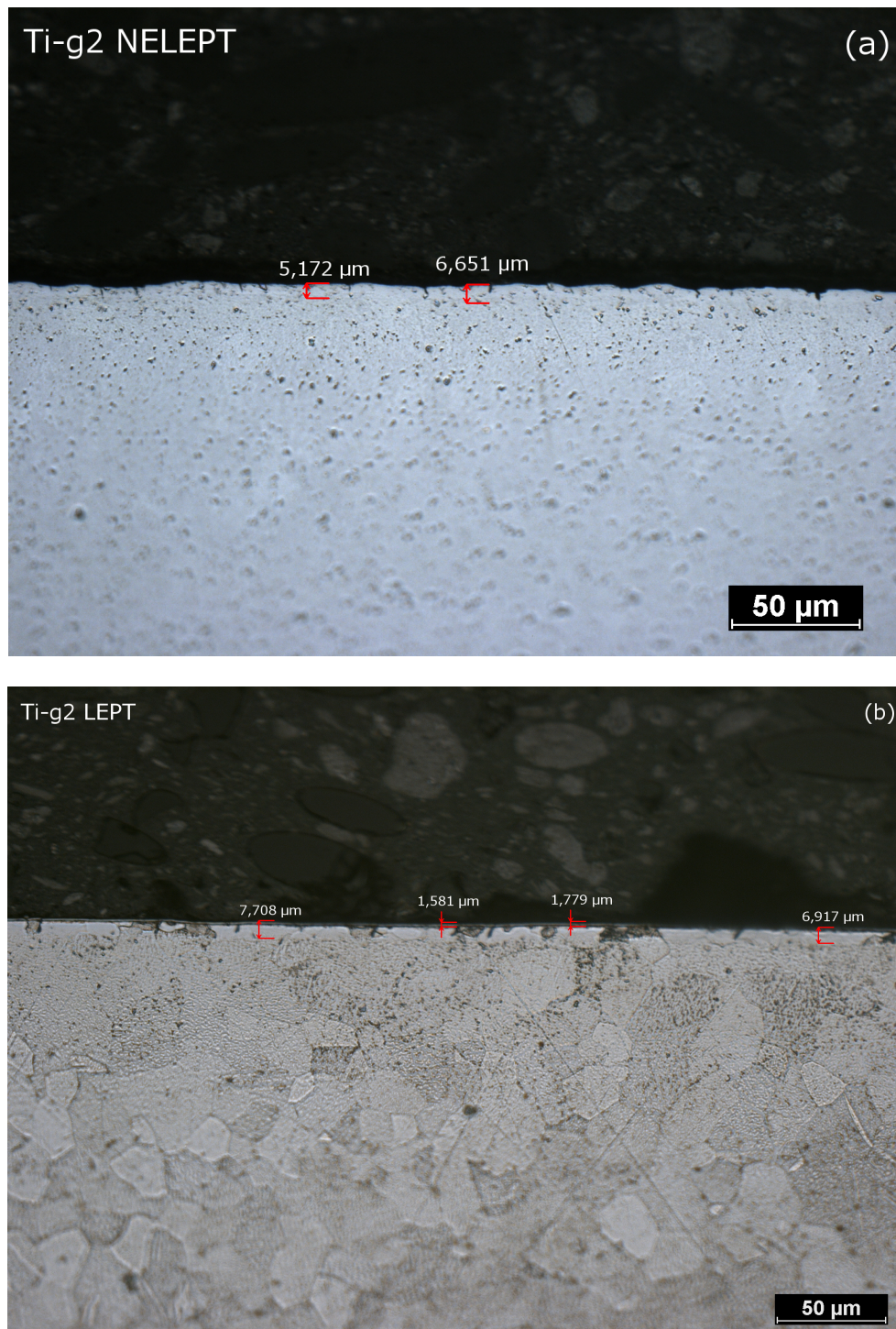


Obr. 4. CP titan grade-2, oxidováno 600 °C a) 1 hodinu; b) 4 hodiny; c) 8 hodin, neleptaný stav



Obr. 5. slitina Ti-6Al-4V ELI, oxidováno 600 °C a) 1 hodinu; b) 4 hodiny; c) 8 hodin, neleptaný stav

Vzhledem k předpokládaným velmi malým tloušťkám vrstev a vzhledem k pozorováním výše se dále předpokládá analýza pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (ŘEM), nikoli světelnou mikroskopií. Z tohoto důvodu nebyly vzorky leptány, neboť pro analýzu na ŘEM jsou vhodnější vzorky neleptané.



Obr. 6. CP titan grade-2, oxidováno 600 °C / 8 hodin: a) neleptaný stav; b) leptaný stav

Pro ověření byl naleptán pouze jeden ze vzorků, CP Ti grade-2 oxidovaný po 8 hodin, který již v neleptaném stavu vykazoval pozorovatelné výsledky. Porovnání neleptaného a

leptaného stavu se nachází na obrázku 6. V leptaném stavu byly na vzorku pozorovány dvě vrstvy. Kompaktní a tmavší vrstva nacházející se na povrchu materiálu o tloušťce zhruba 1,5-1,8 μm . Tato vrstva nebyla v neleptaném stavu pozorovatelná. Předpoklad je takový, že se jedná o povlakovou TiNb vrstvu. Druhou pozorovanou vrstvou je bílá vrstva o tloušťce zhruba 7-8 μm . Tato vrstva je viditelná i v neleptaném stavu, avšak s o něco menší tloušťkou. Předpoklad je takový, že se jedná o difuzní vrstvu.

Pomocí světelné mikroskopie ovšem není možné tyto předpoklady ověřit. Bude nutné provést další pozorování na ŘEM, která potvrdí o jaké vrstvy se jedná. A zároveň bude díky vyšší rozlišovací schopnosti možno pozorovat i případné oxidické vrstvy malých tloušťek.

5. Závěr

- 1) Byla provedena termická oxidace při teplotě 600 °C a po časy 1 hodiny, 4 hodin a 8 hodin.
- 2) Byla zaznamenána změna zbarvení povrchu vzorků indikující různé tloušťky oxidických vrstev na povrchu vzorků.
- 3) Metalografickou analýzou příčné plochy vzorků byla v některých případech pomocí světelné mikroskopie prokázána přítomnost povlakové vrstvy v neleptaném stavu. Tloušťka PVD vrstvy byla z hlediska užití světelné mikroskopie na hranici pozorovatelnosti.
- 4) V několika případech byla pomocí světelné mikroskopie analyzována bílá vrstva nacházející se pod povlakovou vrstvou. Lze předpokládat, že se jedná o difuzní vrstvu.
- 5) Z hlediska vyhodnocování vrstev připravených v této práci se analýza pomocí světelné mikroskopie jeví jako nevhodná. Podrobnější identifikace a analýza tloušťky, charakteristiky a chemického složení obou vrstev bude dále provedena pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu

Seznam symbolů

CP	Commercially Pure
hm. %	Hmotnostní procento
ELI	Extra Low Interstitial
PVD	Physical Vapour Deposition

Seznam použité literatury

- [1] **KAMACHI MUDALI, U., SRIDHAR, T. M. a BALDEV, R.:** *Corrosion of bio implants*, Kalpakkam: Sadhana Vol. 28., 2003
- [2] *AK Steel Product data sheet–316/316L Stainless steel.* [online]. [cit. 2014-01-09]. Dostupné
- [3] **YOSHIKI, O.:** *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, London: Elsevier, 2013, ISBN 978-0-444-62625-7
- [4] **JANOVEC J., CEJP J. a STEIDL J.:** *Perspektivní materiály*, Praha: Vydavatelství ČVUT v Praze, 2008, ISBN 978-80-01-04167-3
- [5] *Titanium alloy guide*, [online]. [cit. 2014-01-09]. Dostupné z: <http://rtiintl.s3.amazonaws.com/RTI-Reports/tiguideWeb.pdf>
- [6] **MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D. a RAJAMANICKAM, A.:** *Biomedical*

Implants: Corrosion and its Prevention – A Review, Indie: VIT University, 2010

[7] **ZHANG, F. a BURKEL, E.:** *Novel Titanium Manganese Alloys and Their Macroporous Foams for Biomedical Applications Prepared by Field Assisted Sintering*, Berlín: Physics of New Materials, 2010

[8] **JIRKA, I., VANDROVCOVÁ, M., FRANK, O., TOLDE, Z., PLŠEK, J., LUXBACHER, T., BAČÁKOVÁ, L. a STARÝ, V.:** *On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells*, Elsevier, 2012

[9] **GUTIÉRREZ, A., LÓPEZ, M. F., JIMÉNEZ, J. A., MORANT, C., PASZTI, F. a CLIMENT, A.:** *Surface characterization of the oxide layer grown on Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Al alloys*, Wiley InterScience, 2004

[10] **ZORN, G., LESMAN, A. a GOTMAN, I.:** *Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation*, Elsevier, 2006

[11] *Corrosion resistance of titanium*, [online]. [cit. 2014-01-09]. Dostupné z: <http://www.ti-met.com/document/technicalmanuals/corrosion.pdf>

[12] **KRČIL, J.:** *Nanášení a charakterizace oxidových vrstev na titanu*. Praha, 2012. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.