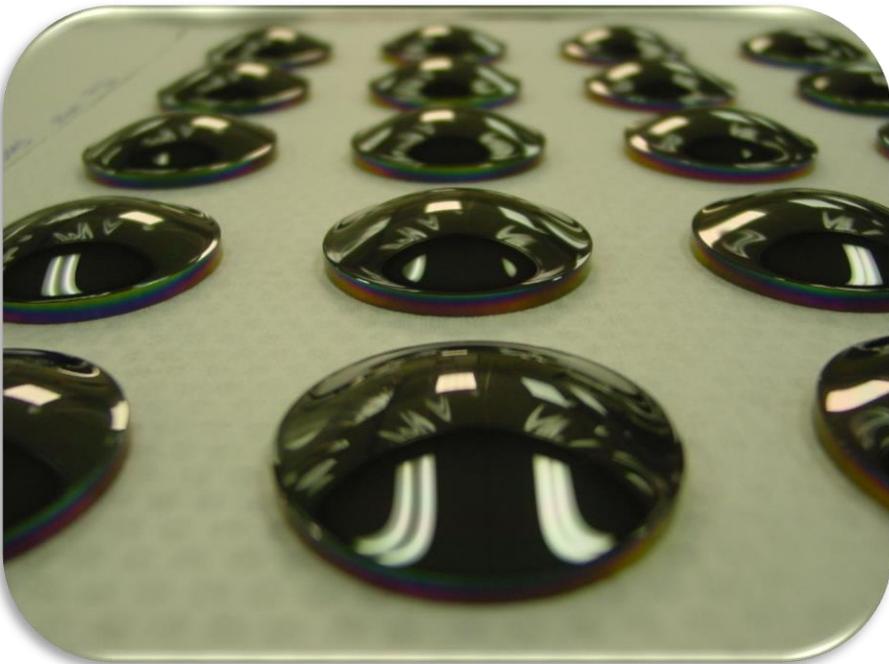


# УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С КРЕМНИЕМ И КИСЛОРОДОМ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Гренадёрв Александр Сергеевич  
Зам. директора по научной работе, с.н.с., д.т.н.

2024 г.

## Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC)



### Достоинства:

- ✓ Высокая твердость (до 50-70 ГПа);
- ✓ Низкий коэффициент трения ( $\sim 0,1$ );
- ✓ Низкий коэффициент износа (менее  $10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм);
- ✓ Прозрачность в ИК-области длин волн;
- ✓ Биосовместимость.

### Недостатки:

- Высокие внутренние напряжения  $>1$  ГПа (плохая адгезия);
- Низкая термическая стабильность (до 250°C).

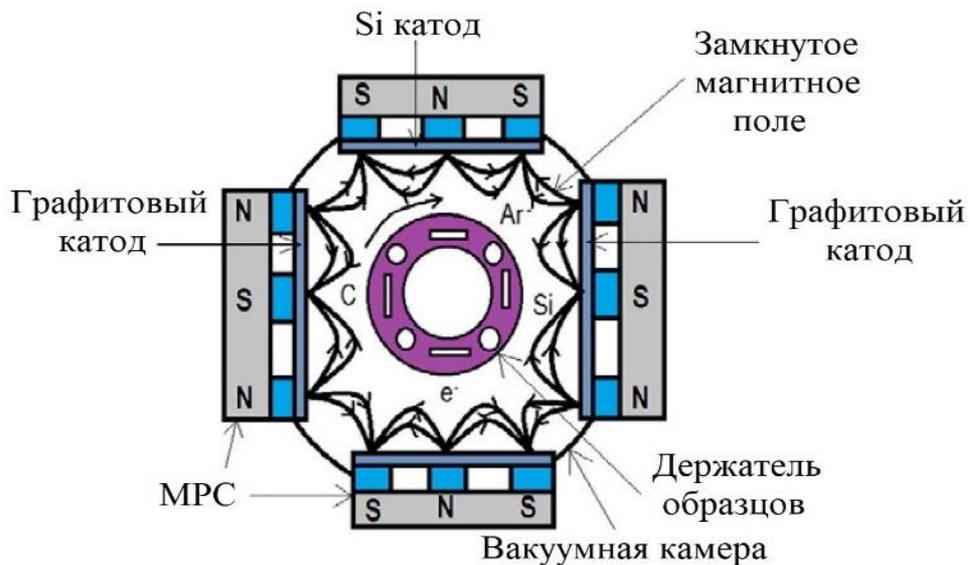
## Углеродные покрытия, содержащие Si/SiO<sub>x</sub> (a-C:H:SiO<sub>x</sub>)

- ✓ Низкие внутренние напряжения (менее 1 ГПа);
- ✓ Высокие механические свойства (H=10-20 ГПа);
- ✓ Низкие коэффициент трения ( $\leq 0,1$ ) и коэффициент износа ( $10^{-6}$ - $10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Нм);
  - ✓ Коррозионная стойкость;
- ✓ Повышенная термическая стабильность (до 400°С);
  - ✓ Биоинертность;
  - ✓ Антимикробные свойства;
  - ✓ Атромбогенность<sup>1-6</sup>.

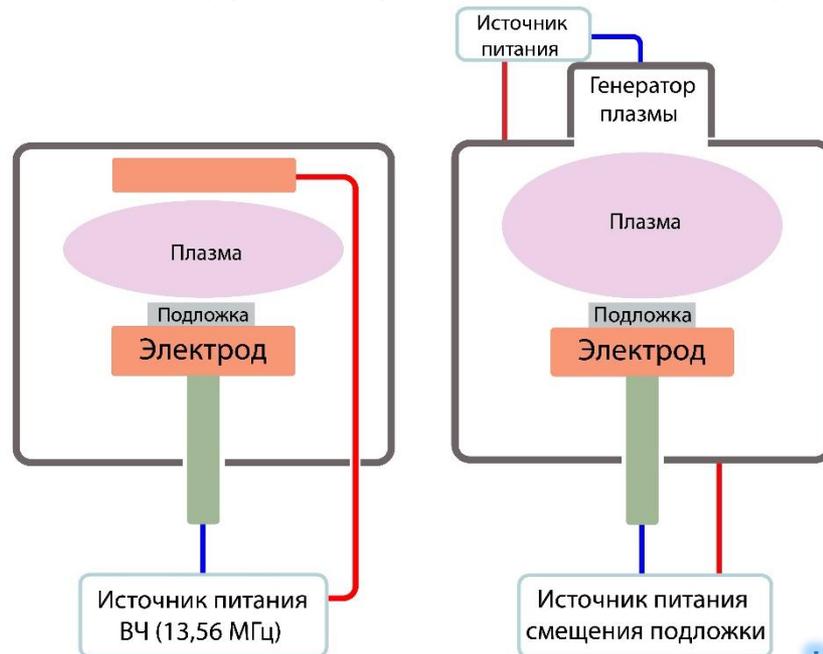
### Ссылки:

- [1] Nepola J.V. External fixation // Rockwood and Green's fractures in Adults. Four Edition.-Philadelphia: Lippincot-Raven Publishers. – 1996. – V.1. – P.229-304.
- [2] Surgical Tools and Medical Devices. *Second Edition*. Editors: Waqar Ahmed, Mark J. Jackson. Springer International Publishing Switzerland, 2016. – P. 691.
- [3] A.S. Grenadyorov, A.A. Solovyeva, K.V. Oskomov, V.S. Sypchenko / Thermal stability of a-C:H:SiO<sub>x</sub> thin films in hydrogen atmosphere // Thin Solid Films. – 2019. – V. 690. – P. 137531.
- [4] A.S. Grenadyorov, A.A. Solovyev, K.V. Oskomov, V.S. Sypchenko / Influence of deposition conditions on mechanical properties of a-C:H:SiO<sub>x</sub> films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 349. – P. 547-555.
- [5] Meskinis S. and Tamuleviciene A. / Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiO<sub>x</sub> Containing DLC) Films: A Review // Materials science. – 2011. – V. 17. – №4. – P. 358-370.
- [6] Feng Wen, Jiaqi Liu, Jianlu Xue / The Studies of Diamond-Like Carbon Films as Biomaterials: Review // Colloid and Surface Science. – 2017. – V. 2. – P. 81-95.

## 1. Магнетронное распыление



## 2. Плазмохимическое осаждение (PACVD/PECVD)



### Высокочастотные системы (Radio Frequency)

Смещение на подложку

Генерация разряда

## Импульсное биполярное смещение (100 кГц)

Достоинства:

- Отсутствие ограничений по мощности и размеру обрабатываемых изделий;
- Отсутствие систем согласования нагрузки;
- Большое количество варьируемых параметров импульсов (частота, амплитуда и длительность);
- Возможность масштабирования.

Ограничения:

- Техническое;
- Технологическое.

Сопротивление конденсатора также является реактивным:

$$X_C = \frac{1}{2\pi f \cdot C} \quad (\text{Ом})$$

•  $C$  - емкость конденсатора (Ф)

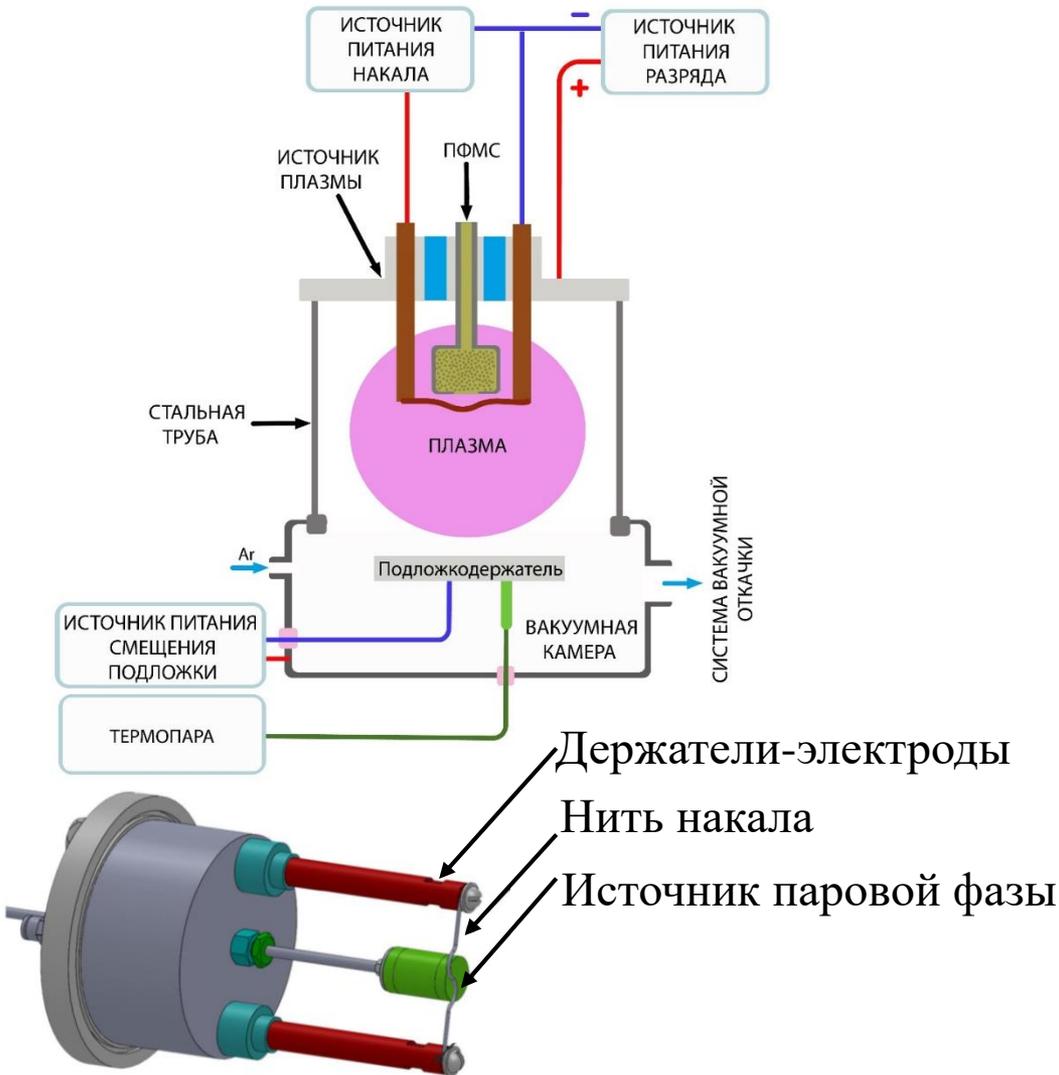
■ Закон Ома для цепи с чисто емкостной нагрузкой:

$$I = \frac{U}{X_C}$$

**Цель** работы заключалась в установлении взаимосвязи структурных особенностей и широкого спектра свойств (оптических, механических, трибологических, антикоррозионных и медико-биологических) композиционных систем на основе проводящей/непроводящей подложек и покрытия  $a\text{-C:H:SiO}_x$ , получаемого плазмохимическим методом.

### **Задачи:**

1. Определить условия синтеза, обеспечивающие достижение высокой твердости и износостойкости синтезируемых  $a\text{-C:H:SiO}_x$  покрытий;
2. Исследовать влияние отжига в воздушной среде на прозрачность покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  в ИК области длин волн;
3. Исследовать механические, трибологические и антикоррозионные свойства покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  на предварительно азотированных образцах аустенитной стали AISI 316L;
4. Исследовать медико-биологические свойства композиционной системы титановый сплав/покрытие;
5. Исследовать влияние поверхностного сплава на основе титана, сформированного на образцах аустенитной стали марки AISI 316L, на адгезионную прочность и стойкость покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  к промышленной стерилизации;
6. Осуществить модификацию поверхности изделий устройства вспомогательной поддержки кровообращения на основе насоса дискового типа.



### Сертифицированные приборы:

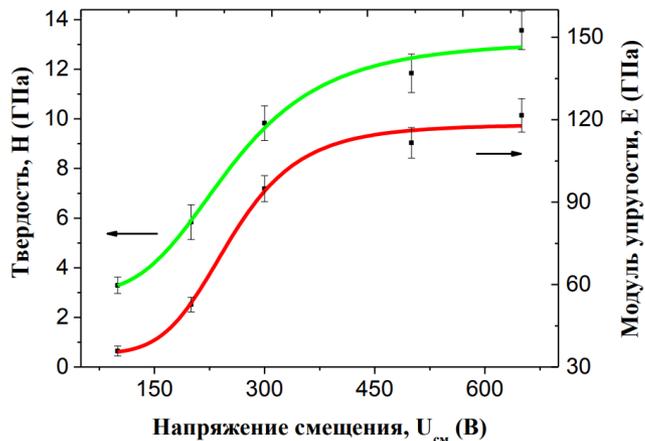
- ❑ Атомно-силовой микроскоп (Solver-HV и Solver P47);
- ❑ Потенциостат-гальваностат P-45X;
- ❑ Трибометр **Pin on disc and Oscillating TRIBOtester**;
- ❑ Профилومتر модели 130;
- ❑ Наноиндентор **Nanotest 600**;
- ❑ Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS Surface Nano Analysis GmbH;
- ❑ ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700;
- ❑ Сканирующий электронный микроскоп комплекса QUANTA 200;
- ❑ Рентгеновский дифрактометр XRD-6000;
- ❑ Рамановский спектрометр комплекса Centaur U HR;
- ❑ Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония).

### Апробированные методики:

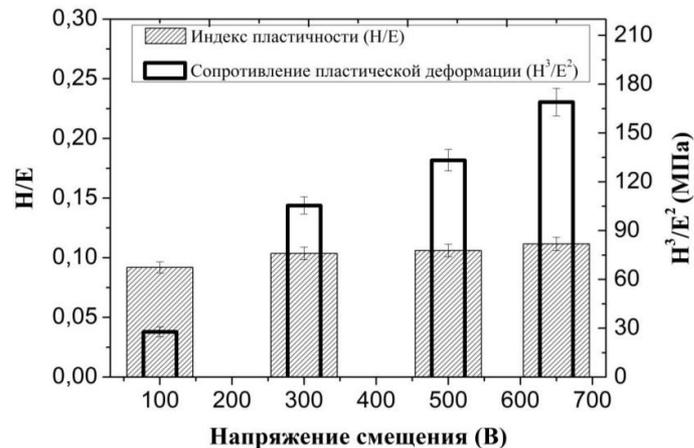
- ❖ Исследование адгезии тромбоцитов;
- ❖ Исследование цитотоксичности;
- ❖ Исследование секреции цитокинов и хемокинов;
- ❖ Исследование уровня разрушения эритроцитов;
- ❖ Исследование 5-ти недельной биодegradации;
- ❖ Исследование стерилизационного воздействия.

### **При участии:**

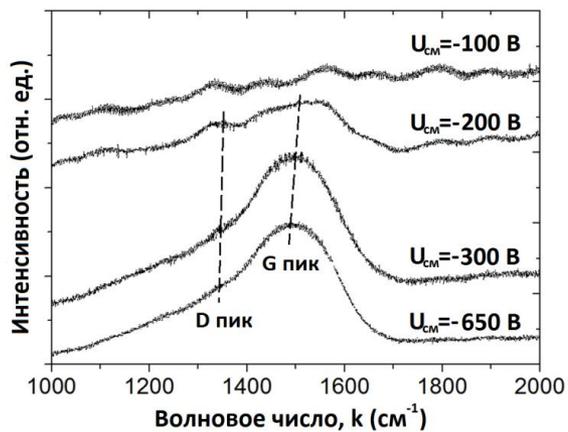
- НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина (г. Новосибирск);
- АО НПК «ИМПУЛЬС-проект» (г. Новосибирск);
- БФУ им. И.Канта (г. Калининград);
- СибГМУ МЗ РФ (г. Томск).



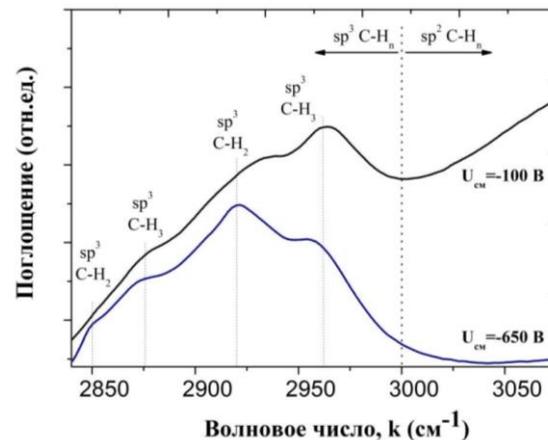
Зависимость твердости покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> от смещения



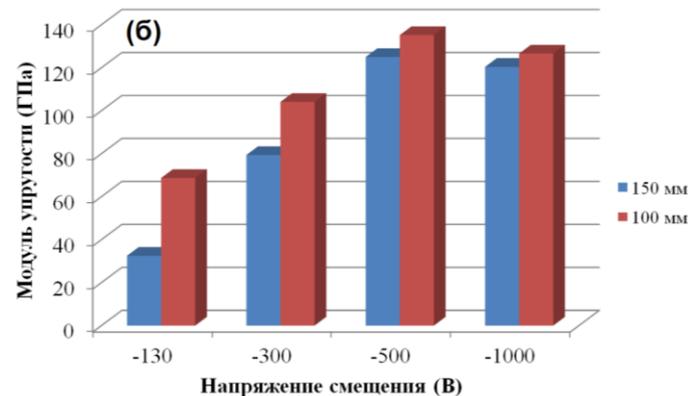
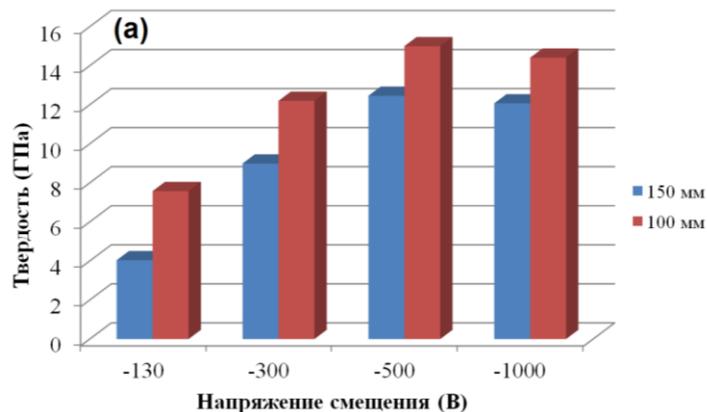
Зависимость H/E и H³/E² покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> от смещения



Рамановские спектры покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> в зависимости от смещения

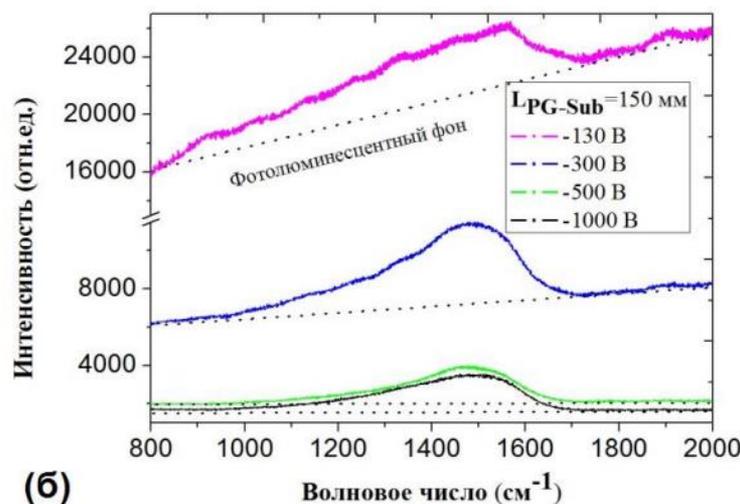
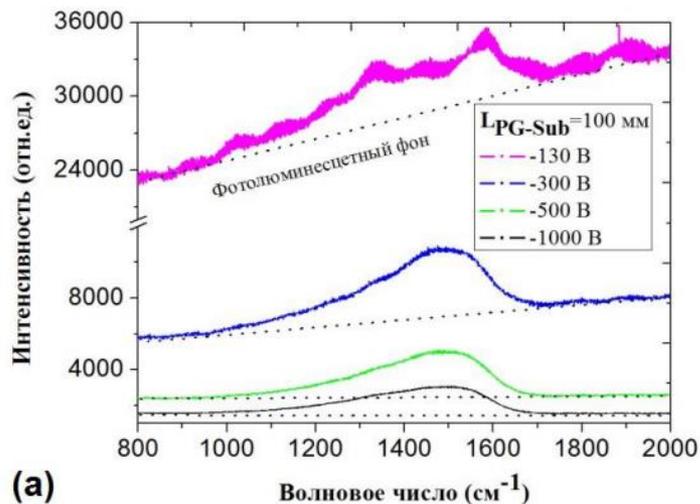


ИК-Фурье спектры покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> в зависимости от смещения



Гистограмма изменения твердости покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> в зависимости от расстояния плазмогенератор-подложка

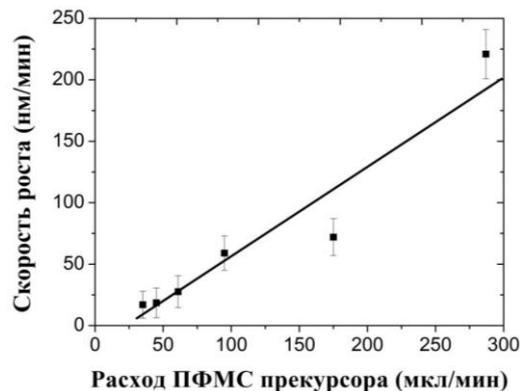
Гистограмма изменения модуля упругости покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> в зависимости от расстояния плазмогенератор-подложка



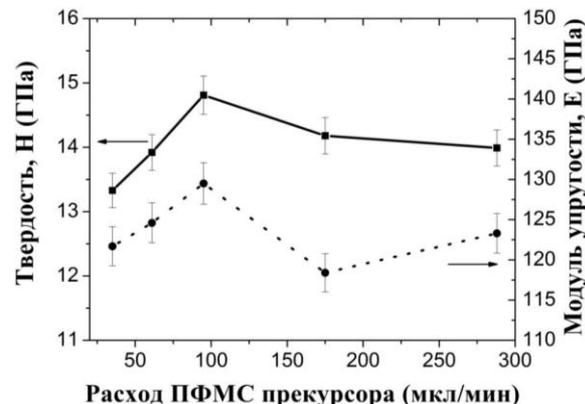
(а)

(б)

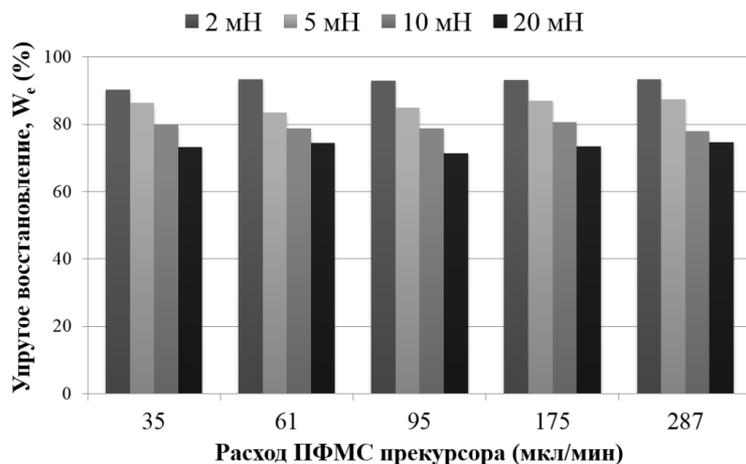
Рамановские спектры покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> в зависимости от расстояния плазмогенератор-подложка



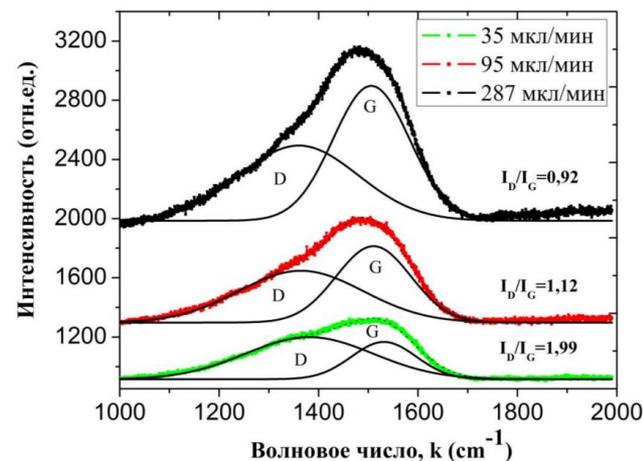
Зависимость скорости роста покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  от расхода ПФМС



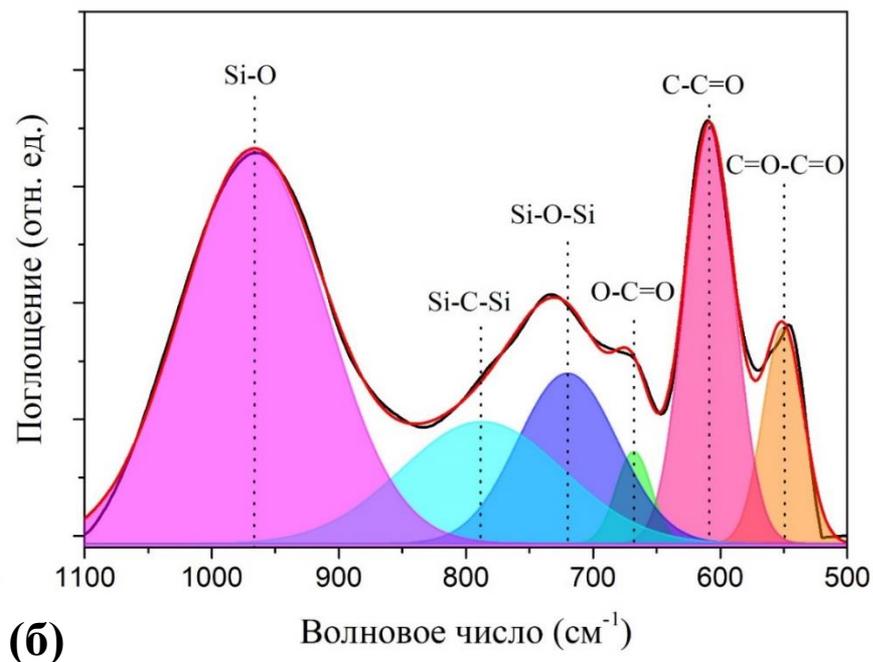
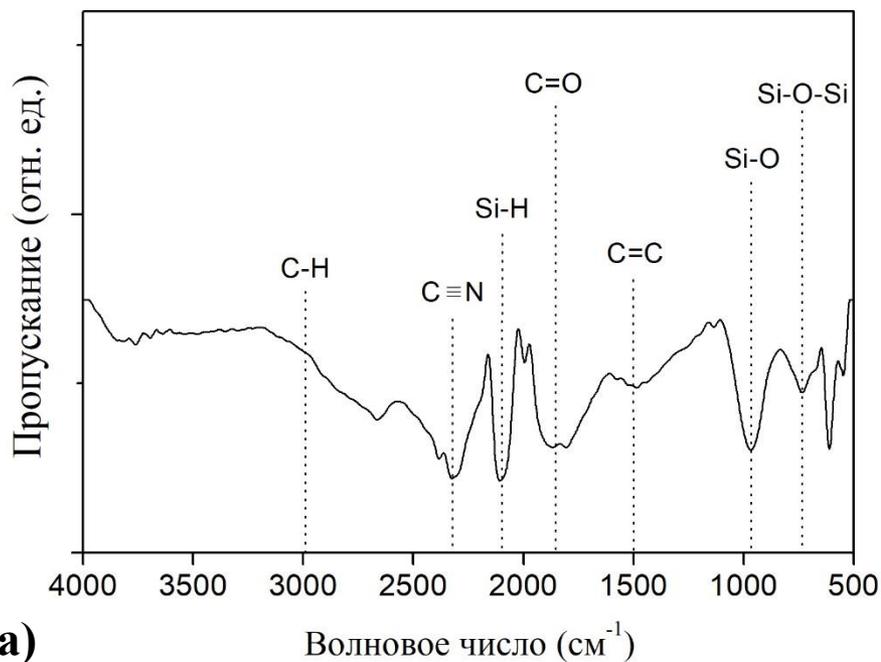
Зависимость твердости покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  от расхода ПФМС



Упругое восстановление покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  в зависимости от расхода ПФМС



Рамановские спектры покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  в зависимости от расхода ПФМС



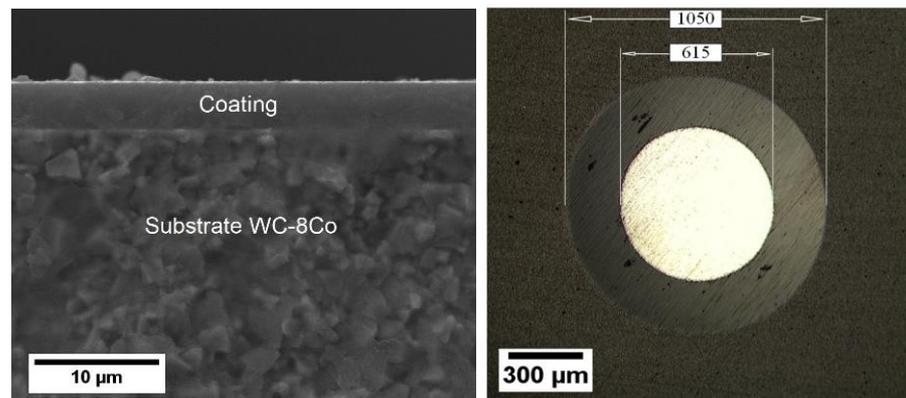
ИК-Фурье спектры покрытий a-C:H:SiO<sub>x</sub> (а) и разбиение на гауссианы пика в области 500-1100 см<sup>-1</sup> (б)

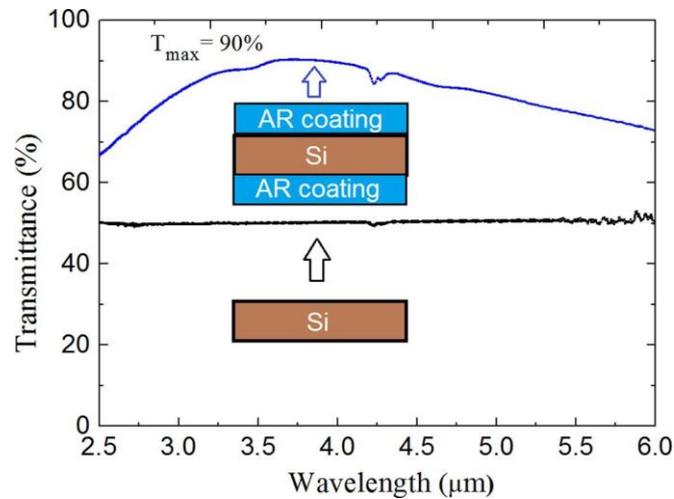
Концентрации элементов в покрытии a-C:H:SiO<sub>x</sub>,  
определенные с помощью энергодисперсионного анализа

Образец	C, ат.%	Si, ат.%	O, ат.%
a-C:H:SiO <sub>x</sub>	76,1 ± 0,2	11,9 ± 0,1	12,0 ± 0,1

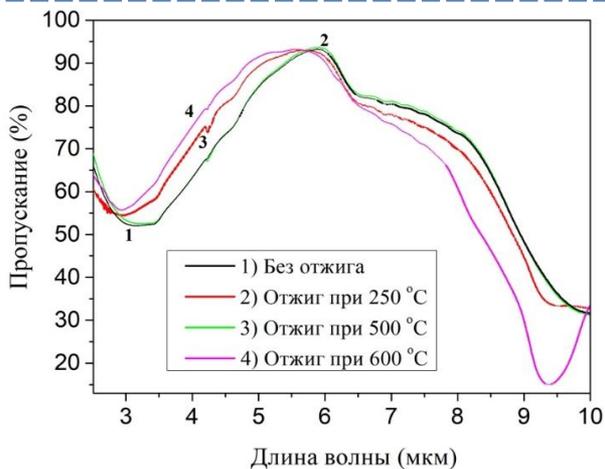
*Примечание.* Доверительный интервал показывает разброс значений, полученных для 5 областей.

\*ИК-Фурье спектроскопия была выполнена в ИХН СО РАН.

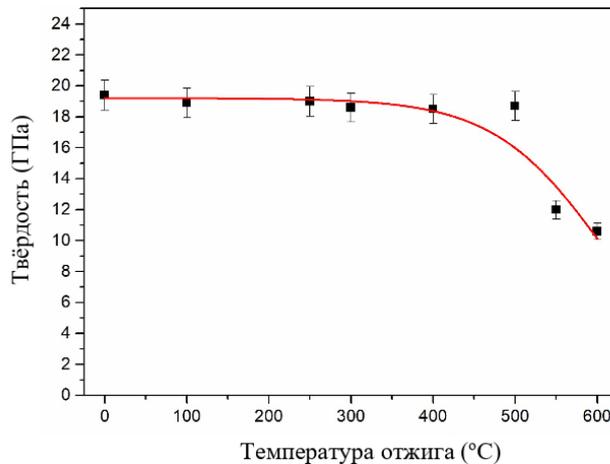




Пропускание кремния в ИК-области длин волн до и после осаждения а-C:H:SiO<sub>x</sub> покрытий.



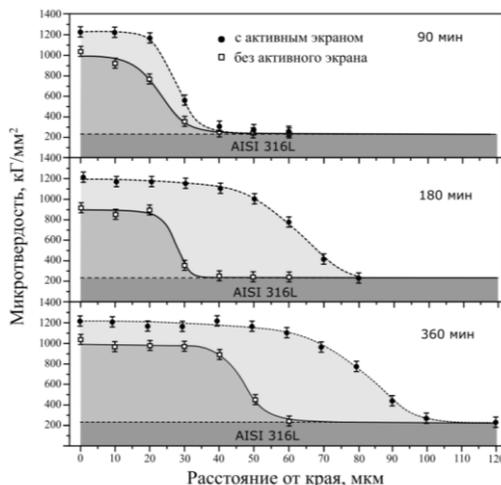
Пропускание кремния в ИК-области длин волн 2,5–10 мкм с двусторонним нанесением а-C:H:SiO<sub>x</sub> покрытий после отжига.



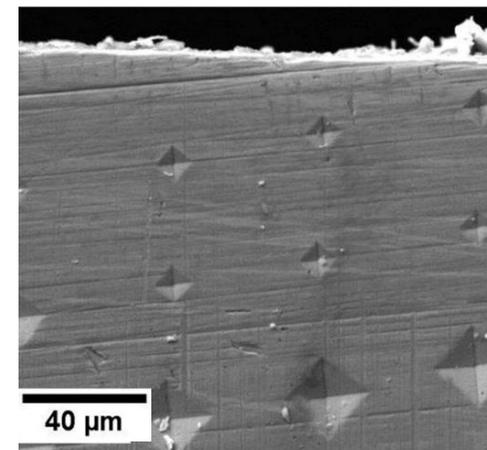
Зависимость твёрдости а-C:H:SiO<sub>x</sub> покрытий от температуры отжига.



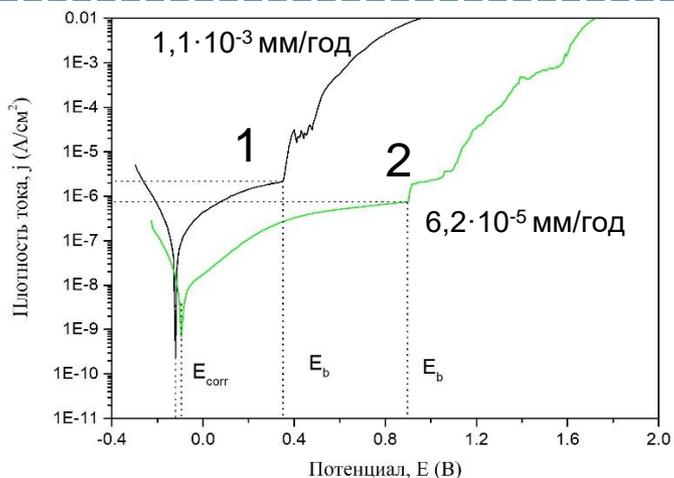
Оптическое изображение царапины на образце с а-C:H:SiO<sub>x</sub> покрытием.



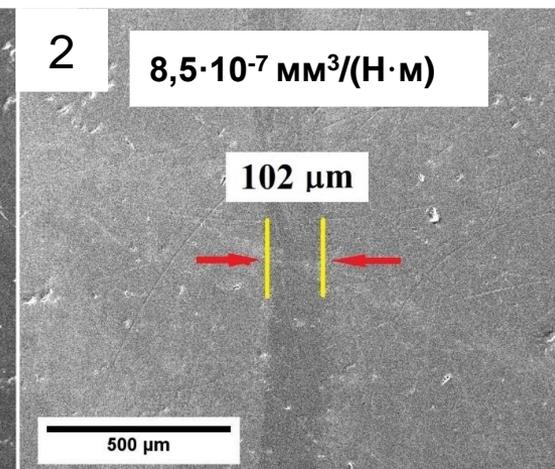
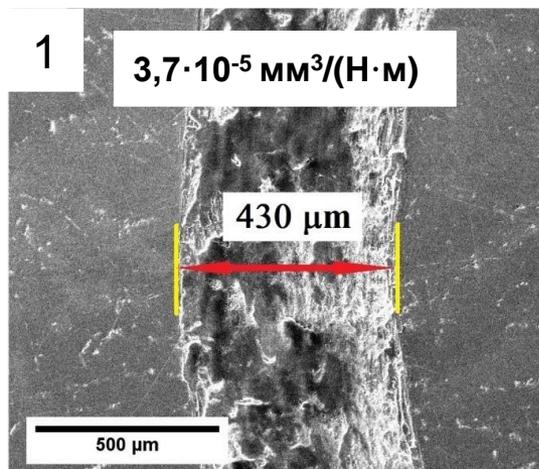
Распределение микротвердости по глубине образцов из аустенитной стали AISI 316L.



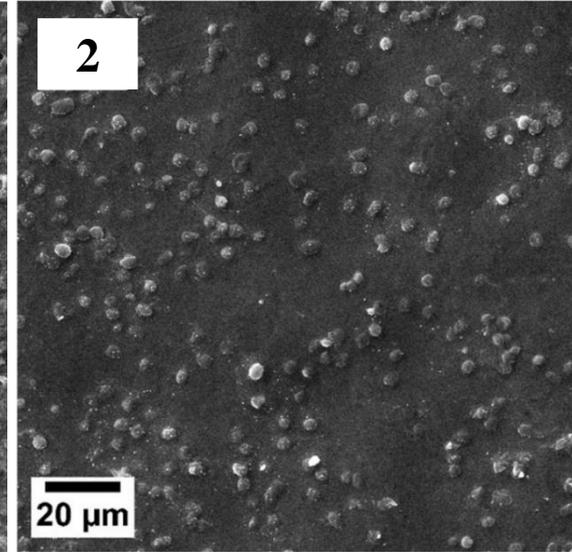
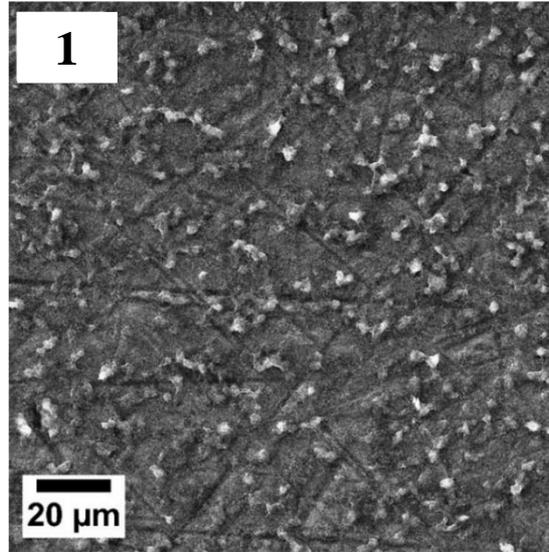
СЭМ изображение отпечатков индентора после измерения микротвердости на шлифе образца аустенитной стали AISI 316L после азотирования.



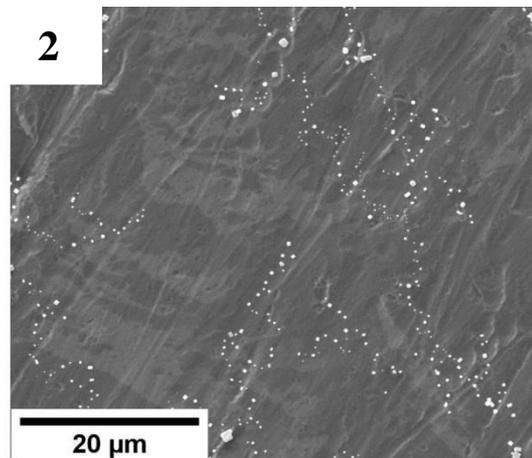
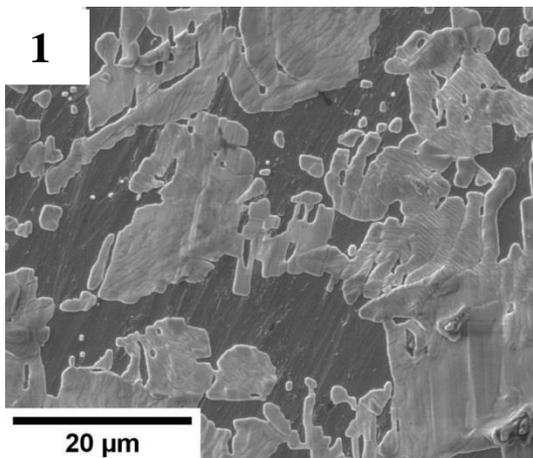
Потенциодинамические кривые образцов до (1) и после осаждения  $a-C:H:SiO_x$  покрытия (2).



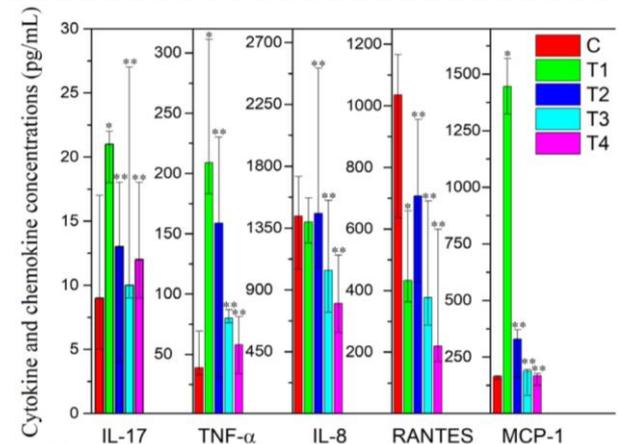
СЭМ снимки треков износа образца аустенитной стали марки AISI 316L до (1) и после осаждения  $a-C:H:SiO_x$  покрытия (2).



СЭМ-изображения морфологии тромбоцитов на образце титанового сплава BT6 (1) и образца титанового сплава BT6 с осажденным покрытием a-C:H:SiO<sub>x</sub> (2).

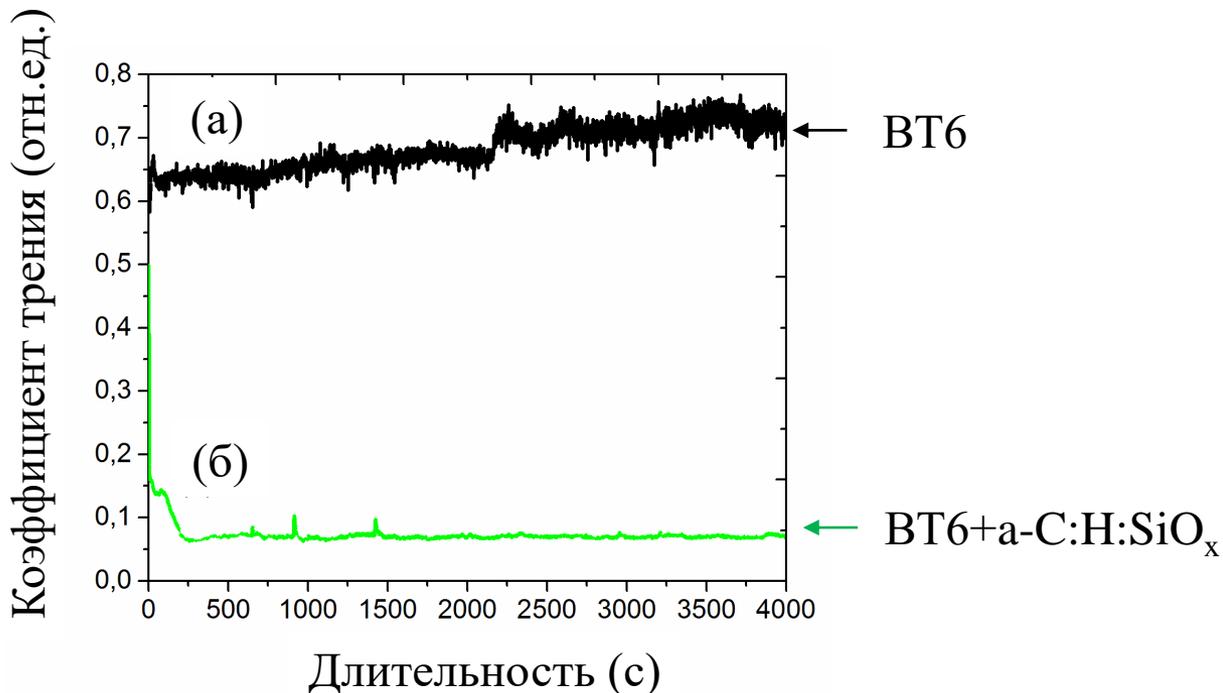


СЭМ изображения поверхности образцов титанового сплава BT6 (1) и BT6 с осажденным покрытием a-C:H:SiO<sub>x</sub> (2) после 5-недельной биодegradации в растворе хлорида натрия.



Концентрации провоспалительных молекул с образцами титанового сплава BT6 (T1) и образца титанового сплава BT6 с осажденным покрытием a-C:H:SiO<sub>x</sub> (T2-T4).

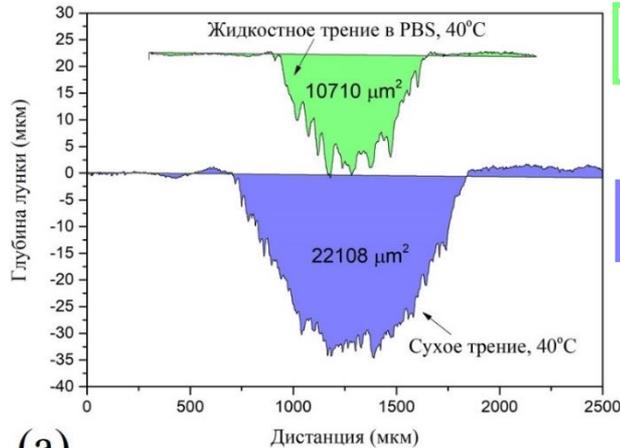
Образец	H (ГПа)	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (МПа)	μ (отн. ед.)	k (мм <sup>3</sup> ·Н <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup> )
BT6	3±1	0,03±0,01	3±0,8	0,63±0,05	5,3·10 <sup>-4</sup> ±1,5·10 <sup>-4</sup>
BT6+a-C:H:SiO <sub>x</sub>	15±2	0,11±0,04	190±10	0,08±0,01	2,8·10 <sup>-7</sup> ±1,3·10 <sup>-7</sup>



Условия испытаний:

- ✓ Нагрузка 3 Н,
- ✓ Скорость 25 мм/с,
- ✓ Температура 20°C,
- ✓ Контртело ZrO<sub>2</sub>.

BT6

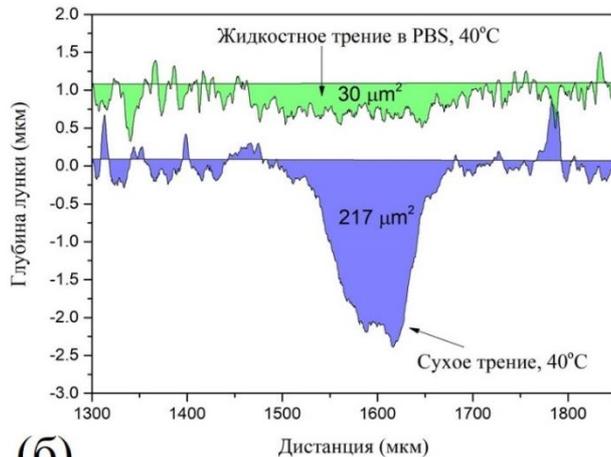


$$k=3,6 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

$$k=7,4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

(а)

BT6+  
 $\text{a-C:H:SiO}_x$



$$k=9,8 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

$$k=1,0 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

(б)

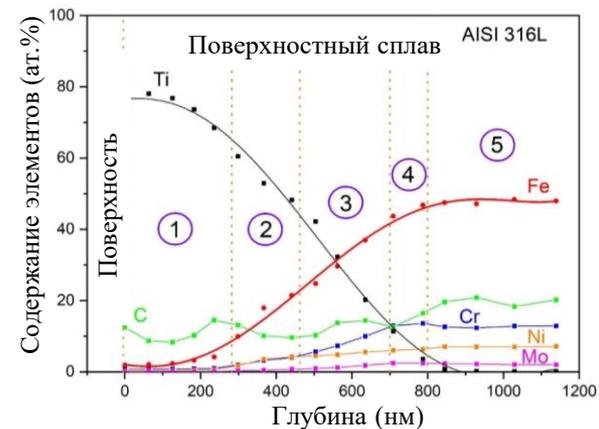
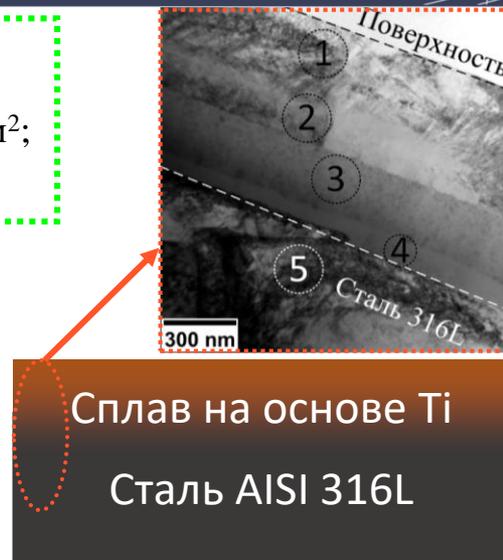
Условия испытаний:

- ✓ Нагрузка 5 Н,
- ✓ Скорость 25 мм/с,
- ✓ Температура 40°C,
- ✓ Контртело  $\text{ZrO}_2$ .

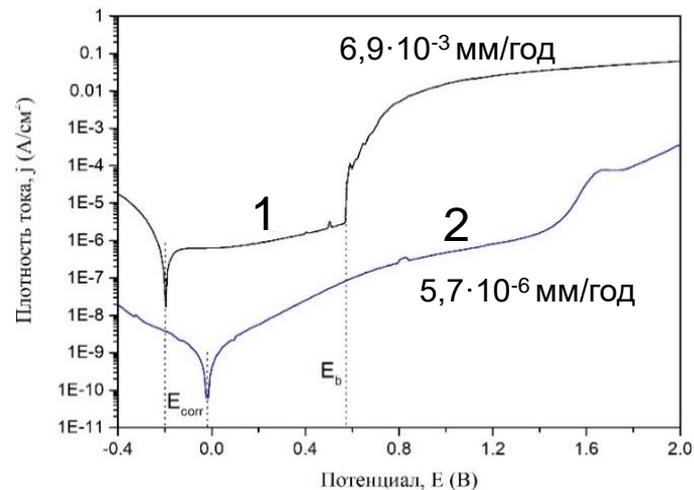
Покрyтия  $\text{a-C:H:SiO}_x$  способствуют повышению механических свойств, снижению коэффициента трения и скорости износа в условиях сухого и жидкостного трения.

## Параметры НСЭП\*:

- ✓ Ускоряющее напряжение 20 кэВ;
- ✓ Плотность энергии электронов  $\approx 2,6$  Дж/см<sup>2</sup>;
- ✓ Длительность импульса 2,5 мкс.



Концентрационные профили, полученные методом ЭДС/ПЭМ, по глубине в поверхностном сплаве на основе титана.



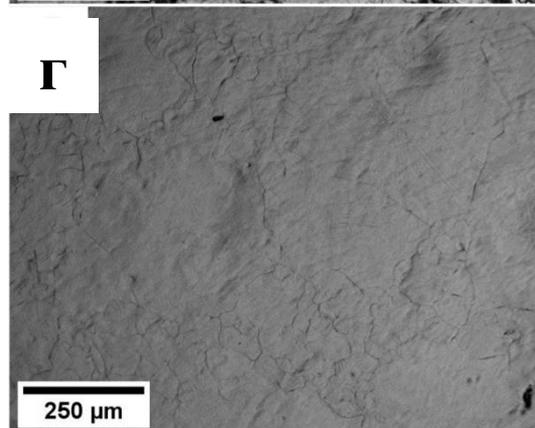
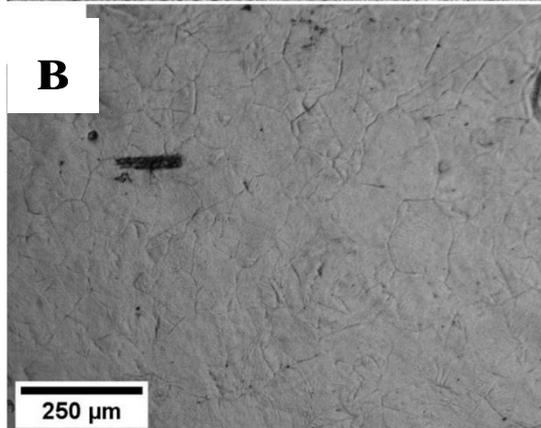
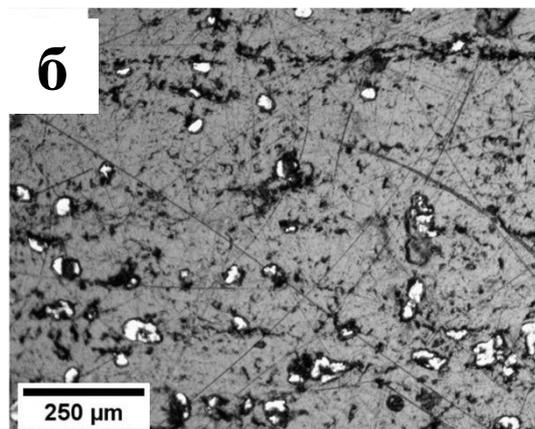
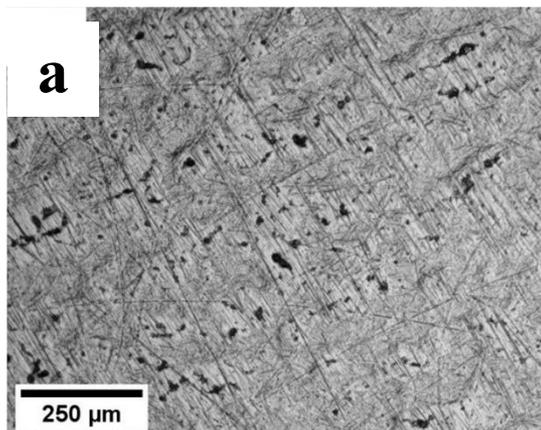
Потенциодинамические кривые исходного образца стали AISI 316L (1) и со сформированным поверхностным сплавом (2).

Результаты коррозионных испытаний образцов со сплавом и a-C:H:SiO<sub>x</sub> покрытием.

Образец	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , мВ	$j_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>	CR, мм/год
316L	$1,1 \cdot 10^5$	-242	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
316L+a-C:H:SiO <sub>x</sub>	$1,7 \cdot 10^6$	-196	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
316L-1+a-C:H:SiO <sub>x</sub>	$7,6 \cdot 10^6$	-317	$11,6 \cdot 10^{-9}$	$11,9 \cdot 10^{-5}$
316L-2+a-C:H:SiO <sub>x</sub>	$2,5 \cdot 10^9$	-22	$5,6 \cdot 10^{-10}$	<b><math>5,7 \cdot 10^{-6}</math></b>
316L-3+a-C:H:SiO <sub>x</sub>	$6,4 \cdot 10^7$	408	$12,7 \cdot 10^{-9}$	$13,0 \cdot 10^{-5}$

До стерилизации

После стерилизации

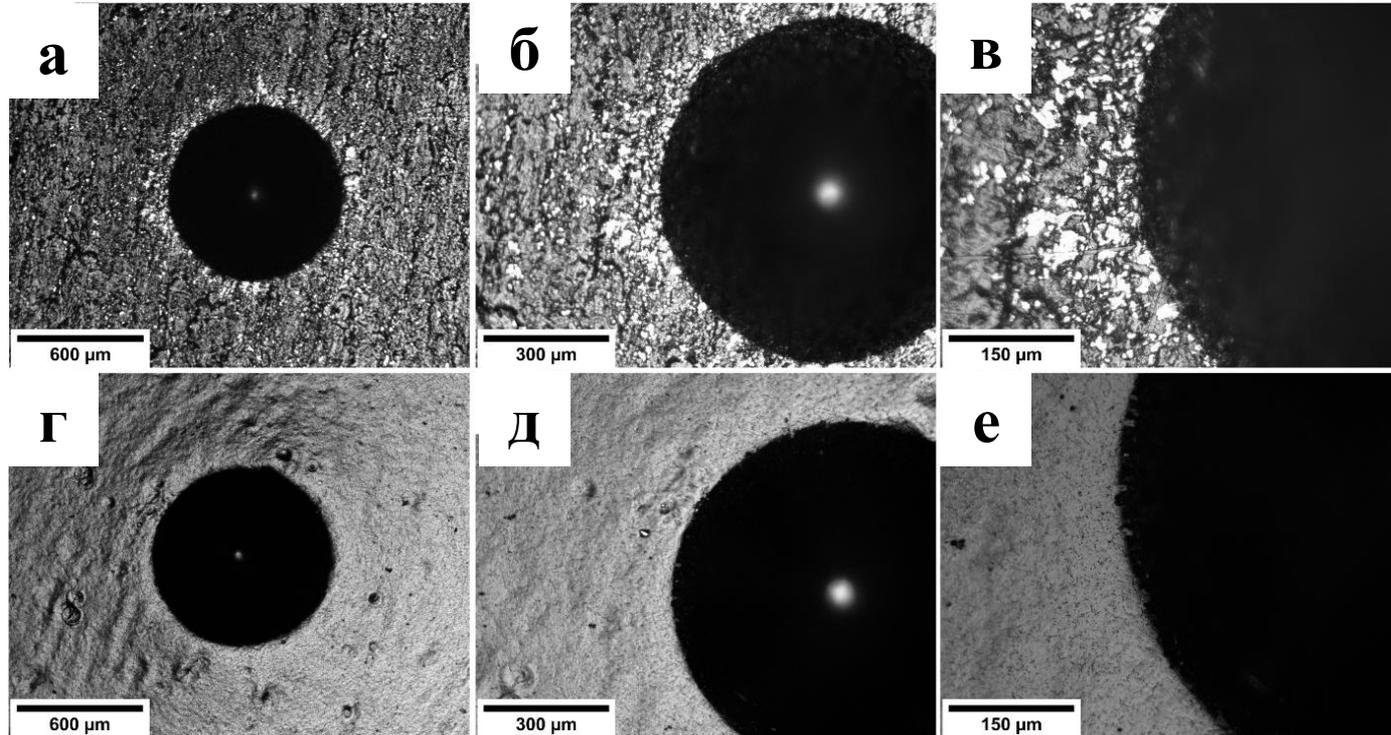


**AISI 316L/a-C:H:SiO<sub>x</sub>**

**AISI 316L/поверхностный  
сплав/a-C:H:SiO<sub>x</sub>**

\* Автоклавирование было проведено в НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина.

Композиционная система «сталь/сплав/a-C:H:SiO<sub>x</sub>» демонстрирует лучшую стойкость к промышленной стерилизации.



**AISI 316L/ $a\text{-C:H:SiO}_x$**

**AISI 316L/поверхностный сплав/ $a\text{-C:H:SiO}_x$**

Создание поверхностного сплава на основе титана на поверхности аустенитной стали AISI 316L обеспечивает высокую адгезию покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$ .



1

Исходные изделия из сплава ВТ6  
АО НПК «ИМПУЛЬС-проект»



2

Изделия после электронно-пучковой  
обработки (ЭПО)\*



3

Изделия после электронно-пучковой  
обработки и последующего осаждения  
 $a-C:H:SiO_x$  покрытий

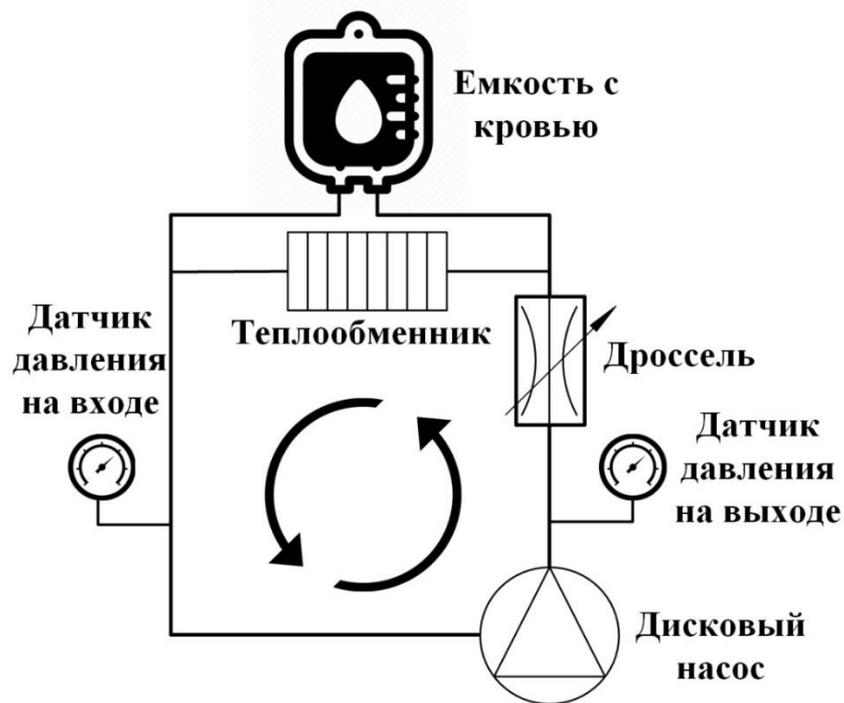


4

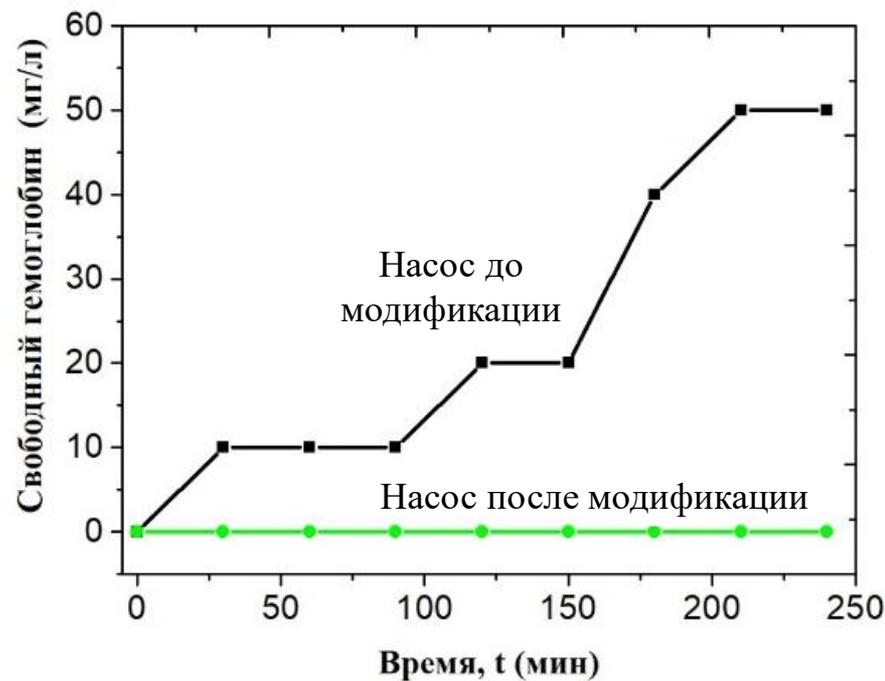
**Устройство в сборе!!!**

\*G.E. OZUR, D.I. PROSKUROVSKY, V. ROTSHEIN, & A.B. MARKOV, (2003). Production and application of low-energy, high-current electron beams. Laser and Particle Beams, 21(2), 157-174. doi:10.1017/S0263034603212040

Схема гемодинамического стенда для исследования гемолиза крови\*



Зависимость уровня свободного гемоглобина от времени работы дискового насоса



\*Исследование на гемолиз было проведено совместно с НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина и АО НПК «ИМПУЛЬС-проект».

Согласно технологическим требованиям к имплантируемым насосам, свободный гемоглобин, измеряемый на выходе насоса в процессе перекачки, не должен превышать 10 мг% или 100 мг/л.

**Таблица - Показатели основных параметров гомеостаза во время эксперимента**

Время, мин	30	60	90	120	150	180	210	240
иАД, мм рт.ст.	90	100	110	115	105	100	95	105
ЧСС, уд/мин	76	86	83	78	80	86	89	85
SpO <sub>2</sub> , %	98	97	98	97	95	98	98	98
FreeHb, мг/л	15	20	21	20	23	22	22	20
pH	7,4	7,5	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,5
cЛас, ммоль/л	2,0	2,5	3,0	2,0	3,5	2,0	3,0	3,0

Здесь иАД – инвазивное артериальное давление, ЧСС – частота сердечных сокращений, SpO<sub>2</sub> – сатурация крови, FreeHb – свободный гемоглобин, pH – водородный показатель, cЛас – лактат.

*\*Острый эксперимент на животном был проведен в НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина.*

Уровень свободного гемоглобина в процессе острого эксперимента на поросёнке находился в допустимых пределах.

**Таблица** - Показатели основных параметров гомеостаза во время эксперимента

Параметр	1 сутки	2 сутки	3 сутки	4 сутки	5 сутки	6 сутки
АДср, мм рт.ст.	87	90	96	96	87	82
ЧСС, уд/мин	96	97	96	97	97	97
SpO <sub>2</sub> , %	97	96	97	98	98	98
FreeHb, мг/л	50	40	20	5	3	0
pH	7,4	7,5	7,5	7,6	7,5	7,4
cLac, ммоль/л	4,0	3,0	2,5	2,3	2,4	2,1

Здесь АДср – среднее артериальное давление, ЧСС – частота сердечных сокращений, SpO<sub>2</sub> – сатурация крови, FreeHb – свободный гемоглобин, pH – водородный показатель, cLac – лактат.

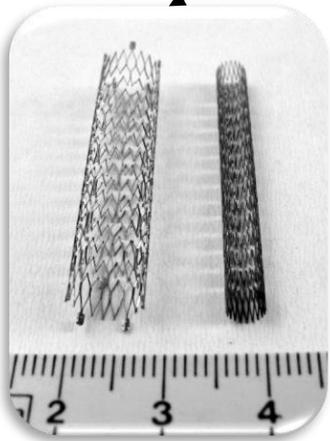
*\*Хронический эксперимент на животном был проведен в НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина.*

Уровень свободного гемоглобина в процессе хронического эксперимента на телёнке находился в допустимых пределах.

Медицина

Кардиохирургия

Ортопедия, травматология



Стенты



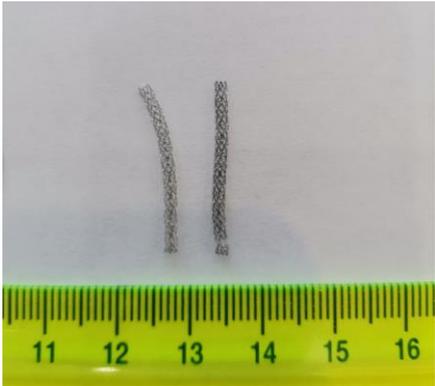
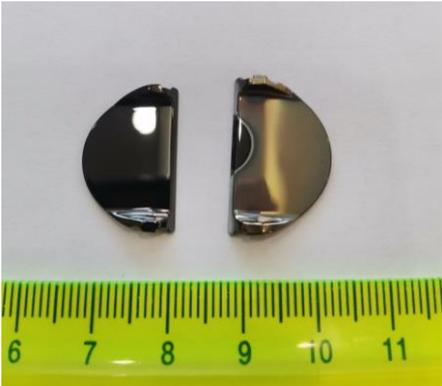
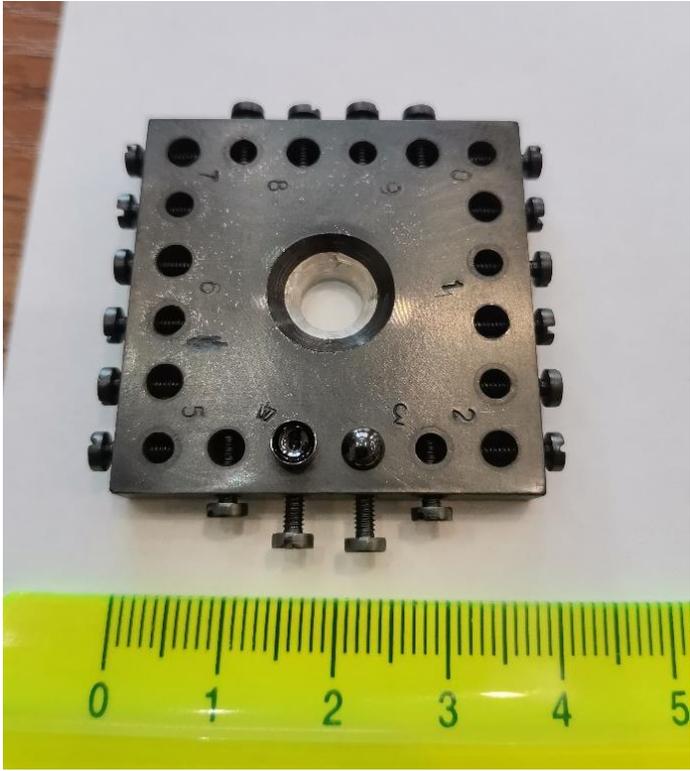
Клапаны сердца



Насосы (LVAD)



Винты  
лигаментарные



1. Продемонстрировано повышение просветляющей способности кремния в ИК области длин волн 3-8 мкм в том числе при высоких температурах отжига на воздухе вплоть до 500°C без ухудшения механических свойств.
2. Показано, что дуплексная обработка медицинской стали марки AISI 316L, заключающаяся в предварительном упрочнении поверхности путём безводородного азотирования и последующем осаждении покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$ , обеспечивает придание материалу высоких механических, трибологических и антикоррозионных свойств.
3. Наглядно продемонстрировано, что  $a\text{-C:H:SiO}_x$  покрытие способствует снижению адгезии/агрегации тромбоцитов, предотвращает кальцификацию поверхности и оказывает противовоспалительный эффект.
4. Показано, что создание поверхностного сплава на основе титана на аустенитной стали марки AISI 316L и последующее осаждение покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$  придает полученной композиционной системе высокие механические, трибологические и антикоррозионные свойства, а также лучшую стойкость к промышленной стерилизации.
5. Продемонстрировано, что модификация поверхности изделий устройства вспомогательного кровообращения на основе насоса дискового типа путем электронно-пучковой обработки и последующего осаждения покрытий  $a\text{-C:H:SiO}_x$ , способствует повышению биосовместимости и снижению травмы эритроцитов крови, при этом внутренняя поверхность насоса обладает низкими цитотоксическими и тромбогенными свойствами.

С 2018-2024 гг. по тематике исследований опубликовано:

- более **50** работ,
- **29** статей в журналах Q1 и Q2 (*Materials Science & Engineering C, Journal of Tribology, Vacuum, Materials, Metals and Materials International, Journal of Alloys and Compounds, International Journal of Molecular Sciences* и др.),
- **4** патента РФ на изобретение,
- более **20** докладов на конференциях российского и международного уровня.

Индекс Хирша WoS – **9**

Индекс Хирша Scopus – **10**

Индекс Хирша РИНЦ – **10**

### Диссертации:

- ✓ Кандидатская «Формирование  $\alpha$ -C:H:SiO<sub>x</sub> плёнок методом плазмохимического осаждения» (26 декабря **2018** г., ТУСУР);
- ✓ Докторская «Углеродородные покрытия с кремнием и кислородом: структура, свойства, применение» (16 июня **2023** г., ИФПМ СО РАН).







1. Способ обработки электродов изолирующих промежутков высоковольтных электровакуумных приборов. Патент РФ № 2665315 от 29.08.2018. **Гренадеров А.С.**, Оскомов К.В., Онищенко С.А., Соловьев А.А.
2. Способ модификации поверхности изделий из титана. Патент РФ № 2718028 от 14.11.2019. Авторы: **Гренадеров А.С.**, Оскомов К.В., Соловьев А.А., Онищенко С.А.
3. Способ получения тромборезистентных изделий медицинского назначения. Патент РФ №2738307 от 12.05.2020. Авторы: **Гренадеров А.С.**, Соловьёв А.А., Работкин С.В.
4. Способ повышения износостойкости и антикоррозионных свойств изделий из стали. Патент РФ №2764041 от 22.06.2021. Авторы: **Гренадеров А.С.**, Соловьёв А.А., Яковлев Е.В.



सीएसआईआर-केन्द्रीय औषधि अनुसंधान संस्थान  
CSIR-CENTRAL DRUG RESEARCH INSTITUTE



वैज्ञानिक तथा औद्योगिक अनुसंधान परिषद्  
COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH

## Support Letter

We hereby confirm that CSIR-Central Drug Research Institute is interested in the results of the work and further development of the technology for deposition of diamond-like nanocomposites films (hydrogenated carbon films with silicon and oxygen, a-C:H:SiO<sub>x</sub>), developed at the Institute of High Current Electronics SB RAS.

We study the biological properties of DLN (a-C:H:SiO<sub>x</sub>) films. For biological study of DLN films, we cultured human cervical and colon cancer cells (HeLa and HCT-8) on top of the DLN films and checked viability of cells. The results showing that DLC samples have good biocompatible property (Calcein AM, can hydrolysis inside cells and produce green color indicating live cells and PI dye can stain nucleus of dead cells). In future we will try to understand membrane protein interaction with DLN films and micro-patterned DLN films for biocompatible study which potentially applicable for medical implant purpose.

To date, together with the Institute of High Current Electronics SB RAS, we have applied for a grant to study in detail a wide range of properties of a-C:H:SiO<sub>x</sub> coatings, including those allowed with metals.

Gupta Pallavi

September 08, 2023



федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Национальный медицинский  
исследовательский центр  
имени академика Е.Н. Мешалкина»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации  
(ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина»  
Минздрава России)

Речуновская ул., д. 15, Новосибирск, 630055  
тел.: (383) 347 60 58, факс: (383) 332 24 37  
e-mail: mail@meshalkin.ru; http://www.meshalkin.ru

ОКПО 01966756; ОГРН 1025403647213  
ИНВЕНТ. № 5408106348/540801001  
от 27 июля 2022 № 4638  
на № от

Организационный отдел СО РАН

orginfo@sb-ras.ru

## Письмо поддержки

Настоящим письмом подтверждаем, что ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России крайне заинтересованы в результатах работы и дальнейшем развитии технологии нанесения гидрогенизированных углеродных пленок с кремнием и кислородом (a-C:H:SiO<sub>x</sub>), разрабатываемых научным сотрудником ФГБУН Институт сиалноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН) Гренадёрвым Александром Сергеевичем.

Полученные результаты вносят значительный вклад в решение проблемы создания тромборезистентного покрытия для медицинских имплантатов (стенги, механические клапаны сердца, устройства вспомогательной поддержки кровообращения), что поможет сделать их более надежными и безопасными. Полученные на сегодняшний день результаты исследований совместно с нашим центром (ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России), БФУ им. И.Канта (г. Калининград), СибГМУ (г. Томск) и ИСЭ СО РАН (г. Томск) кроме демонстрации высоких механических, трибологических и антикоррозионных свойств, показали отсутствие цитотоксичности покрытий по отношению к лейкоцитам крови человека, снижение адгезии тромбоцитов, снижению воспалительных реакций, проявляющихся в снижении концентрации провоспалительных цитокинов и хемокинов.

Таким образом, пленки a-C:H:SiO<sub>x</sub>, разрабатываемые в ИСЭ СО РАН при непосредственном участии Гренадёрва Александра Сергеевича, обладают убедительными перспективами для их использования при изготовлении медицинских имплантатов. При дальнейших положительных результатах исследований пленок a-C:H:SiO<sub>x</sub>, разрабатываемых в ИСЭ СО РАН ФГБУ, ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России поддержит дальнейшее сотрудничество по рекомендации данного покрытия для внедрения в промышленное производство при создании отечественных медицинских имплантатов.

Генеральный директор  
ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России,  
Профессор, член-корр. РАН



А.М. Чернявский

## ПРЕДСТАВЛЕНИЕ-ОТЗЫВ

на работу «Разработка технологии нанесения биосовместимых, атромбогенных и инертных кремний-углеродных плёнок на изделия насоса для механической поддержки работы сердца», выполняемую к.т.н. Гренадёрвым Александром Сергеевичем

На сегодняшний день в медицине существует ряд нерешенных проблем, в том числе недостаточная коррозионная стойкость медицинского инструмента, используемого в агрессивных условиях эксплуатации и стерилизации, а также воспалительные, аллергические реакции, образование опухолей, развитие патогенных бактерий (вызывающих устойчивые инфекции) и т.д., возникающие из-за длительного использования металлических имплантатов. Причиной этого являются недостаточная химическая и биологическая инертность к клеткам и жидкостям организма (которая классифицируется как биотолерантность), обуславливающая выделение ионов железа и легирующих металлов, обладающих токсическими и канцерогенными свойствами в низких концентрациях. До сих пор не получен материал, полностью удовлетворяющий характеристикам живых тканей, поэтому срок службы имплантатов весьма низкий.

Известно, что основные биохимические реакции происходят на границе раздела поверхности и биологической среды, поэтому одним из способов модификации поверхности является нанесение функциональных тонких плёнок. Структура и состав покрытия подбирается под конкретную прикладную задачу.

В представляемой на конкурс научной работе акцент сделан на применение покрытий в механических клапанах сердца, стентах, насосах для механической поддержки работы сердца. Поэтому важными функциями, которые должно выполнять покрытие является низкое тромбообразование, высокая износоустойчивость, жизнедеятельность по отношению к мононуклеарным клеткам крови.

Такое покрытие предлагается автором работы Гренадёрвым Александром Сергеевичем, научным сотрудником Института сильноточной электроники СО РАН. Совместно с ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта» (БФУ им. И.Канта) осуществляется работа по гранту РНФ №19-19-00186. Проведенные нами исследования показали, что кремний-углеродное (а-С:H:SiO<sub>x</sub>) покрытие, нанесенное на несколько типов материала (титан, полипропилен) является цитотоксичным. Исследование *in vitro* цитотоксичности лейкоцитов крови при прямом 24-ч контакте с исследуемыми группами образцов показало, что доля жизнеспособных клеток в исследуемых группах образцов составляла более 90 %. Согласно международному стандарту ISO 10993-5-2009 это свидетельствует в пользу отсутствия цитотоксичности исследуемых образцов и, разумеется, а-С:H:SiO<sub>x</sub> пленки в отношении мононуклеарных лейкоцитов крови человека. Кроме этого, предварительные исследования на цитокинах показали, что а-С:H:SiO<sub>x</sub> покрытие снижает воспалительные реакции по сравнению с образцами без покрытия.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований, с одной стороны, а также о перспективах использования данного покрытия в медицине, с другой стороны.

Проректор по научной работе  
ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный  
университет имени Иммануила Канта»  
канд. физ.-мат. наук



М.В. Демин

Директор Центра иммунологии и  
клеточных биотехнологий ФГАОУ ВО  
«Балтийский федеральный  
университет имени Иммануила Канта»  
д-р мед. наук

Л.С. Литвинова



Акционерное общество Научно-Производственная Компания

«ИМПУЛЬС-проект»

630073, г. Новосибирск, Микрорайон Горский, 10  
Тел. 8-383-227-93-38

Электронная почта: [info@imp-project.ru](mailto:info@imp-project.ru)  
WWW-страница: <http://imp-project.ru/>

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаю, что результаты научных исследований, полученные в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) научным сотрудником ИСЭ СО РАН Гренадёрвым Александром Сергеевичем, по разработке биосовместимого и износоустойчивого покрытия на основе гидрогенизированных углеродных плёнок с кремнием и кислородом (а-С:H:SiO<sub>x</sub>), используются в АО НПК «ИМПУЛЬС-проект» при создании устройства вспомогательной поддержки кровообращения на основе насоса дискового типа и перфузионного устройства экстракорпоральной поддержки кровообращения человека.

Генеральный директор

АО НПК «ИМПУЛЬС-проект»



Головин А.М.

1. Соловьев Андрей Александрович, заведующий ЛПЭ, к.т.н., ИСЭ СО РАН.
2. Оскомов Константин Владимирович, с.н.с, к.ф.-м.н., ИСЭ СО РАН.
3. Кривобоков Валерий Павлович, профессор, д.ф.-м.н., Заслуженный деятель науки РФ, ТПУ.
4. Хлусов Игорь Альбертович, профессор, д.м.н., СибГМУ.
5. Чернявский Александр Михайлович, член-корреспондент РАН, профессор, д.м.н., директор НМИЦ им. Академика Е.Н. Мешалкина.
6. Литвинова Лариса Сергеевна, д.м.н., директор Центра иммунологии и клеточных биотехнологий БФУ.
7. Жульков Максим Олегович, к.м.н., НМИЦ им. Академика Е.Н. Мешалкина.
8. Сёмин Виктор Олегович, к.ф.-м.н., ИФПМ СО РАН.
9. Глухов Иван Александрович, главный специалист, ИФПМ СО РАН.
10. Попова Наталья Анатольевна, к.т.н., ТГАСУ.

Автор также признателен Н.Ф. Ковшарову, В.О. Оскирко, С.А. Онищенко, В.А. Семенову, С.В. Работкину, А.Н. Захарову, О.В. Крысиной, М.М. Пуговкину, И.М. Гончаренко, Е.В. Яковлеву, Д.В. Сиделёву, Н.В. Рябовой, Д.А. Сироте, А.М. Головину, К.О. Головине, Н.М. Ивановой, В.В. Малащенко и др. за участие в проведении и обсуждении результатов отдельных экспериментов.



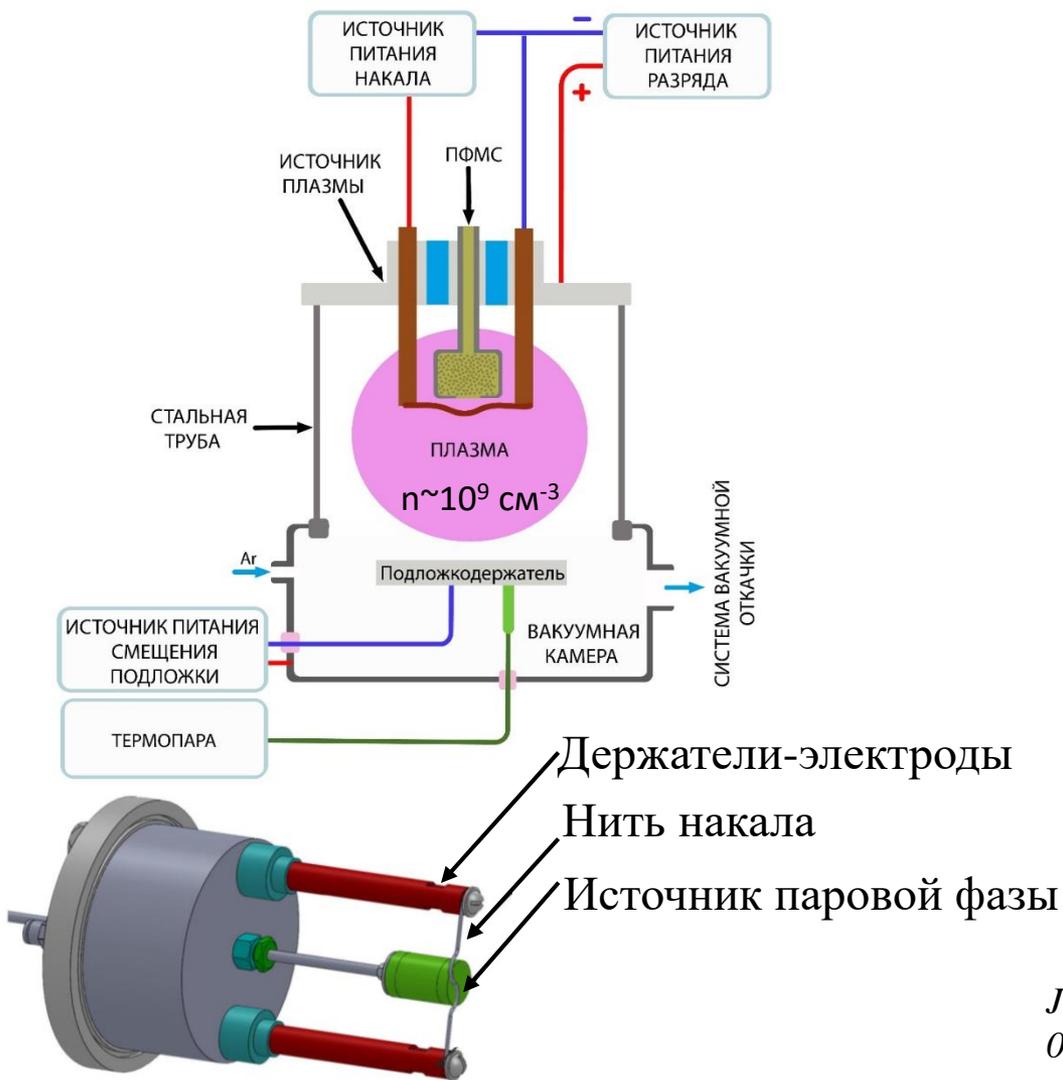
Гренадёрв Александр Сергеевич

Зам. директора по научной работе, старший научный сотрудник, д.т.н.

Тел.: +7(913)-860-77-27

E-mail: [1711Sasha@mail.ru](mailto:1711Sasha@mail.ru); [grenaderov@lae.hcei.tsc.ru](mailto:grenaderov@lae.hcei.tsc.ru)

## Технологический источник для осаждения покрытий $a\text{-C:H:SiO}_x$

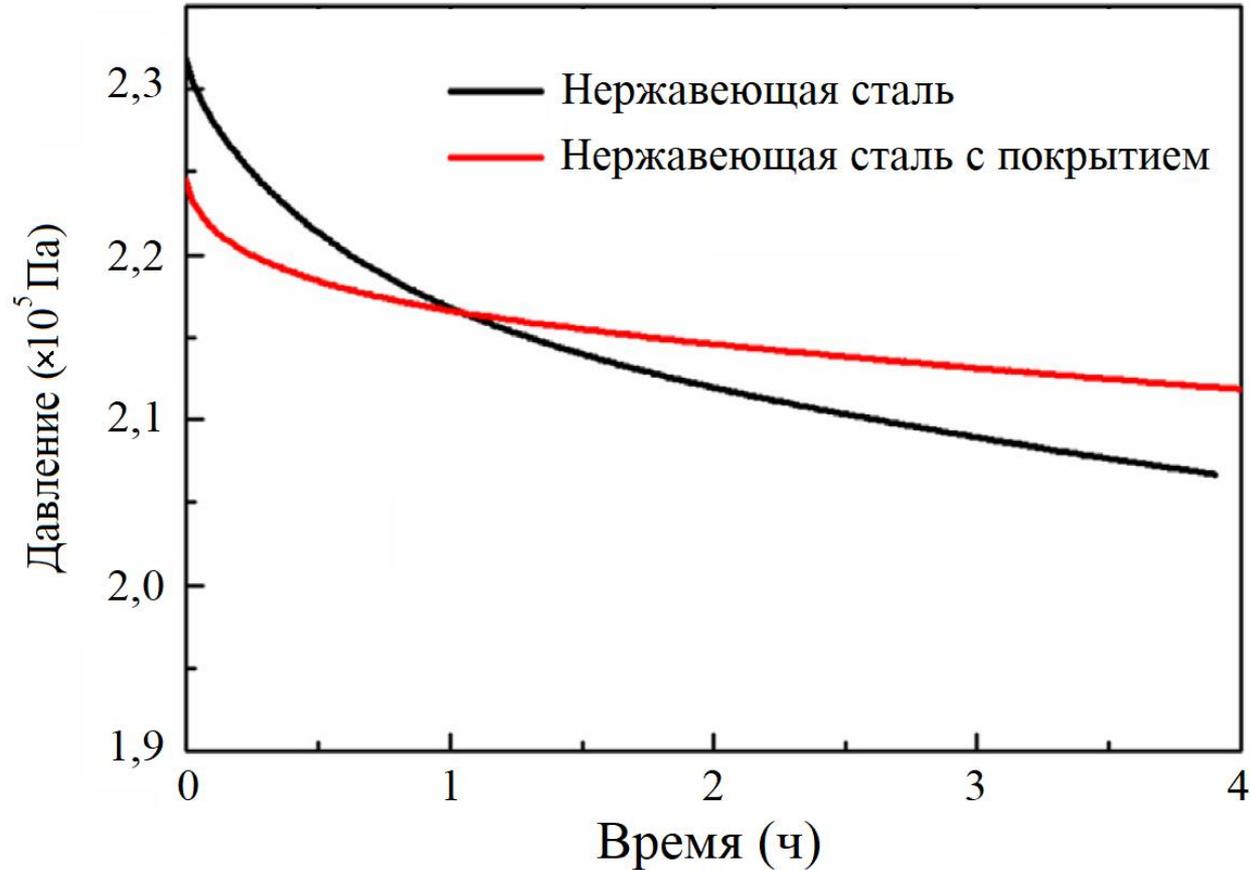


Источники электропитания производства  
ООО «Прикладная электроника».

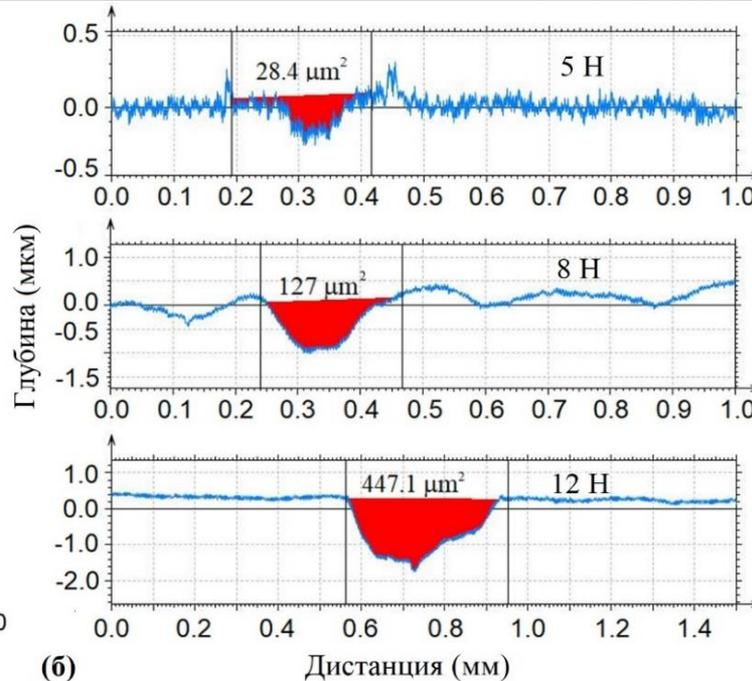
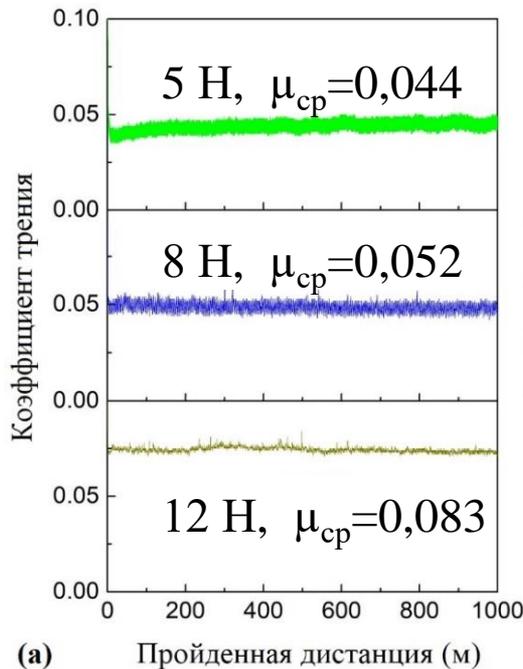


### Условия осаждения:

- рабочее давление 0,1 Па
- расход аргона  $4 \pm 0,1$  л/ч
- расход ПФМС  $0,8 \pm 0,05$
- амплитуда смещения мл/ч
- напряжение горения  $-300 \pm 30$  В
- ток разряда  $140 \pm 10$  В
- температура  $6 \pm 0,5$  А
- $180 \pm 10^\circ\text{C}$



Покрытие  $\alpha\text{-C:H:SiO}_x$  ослабляет процесс адсорбции и поглощение водорода в основную массу материала в 2 раза.



$$k=8 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$$

$$k=17 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$$

$$k=46 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$$

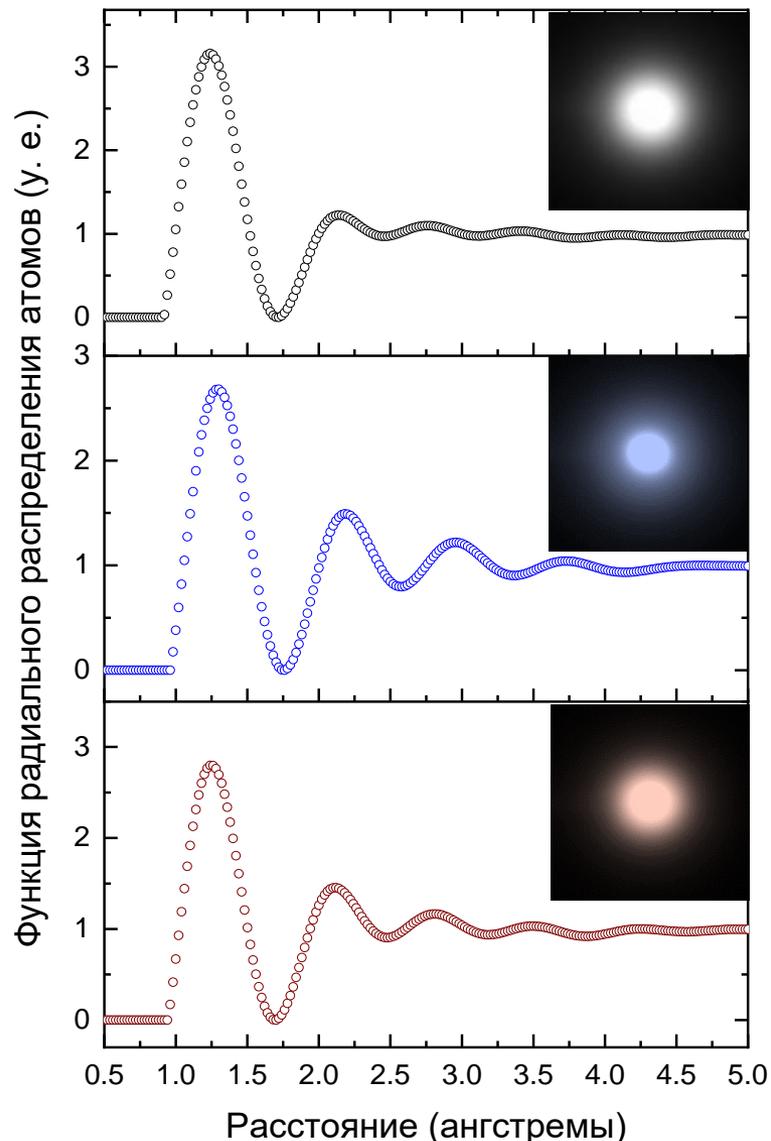
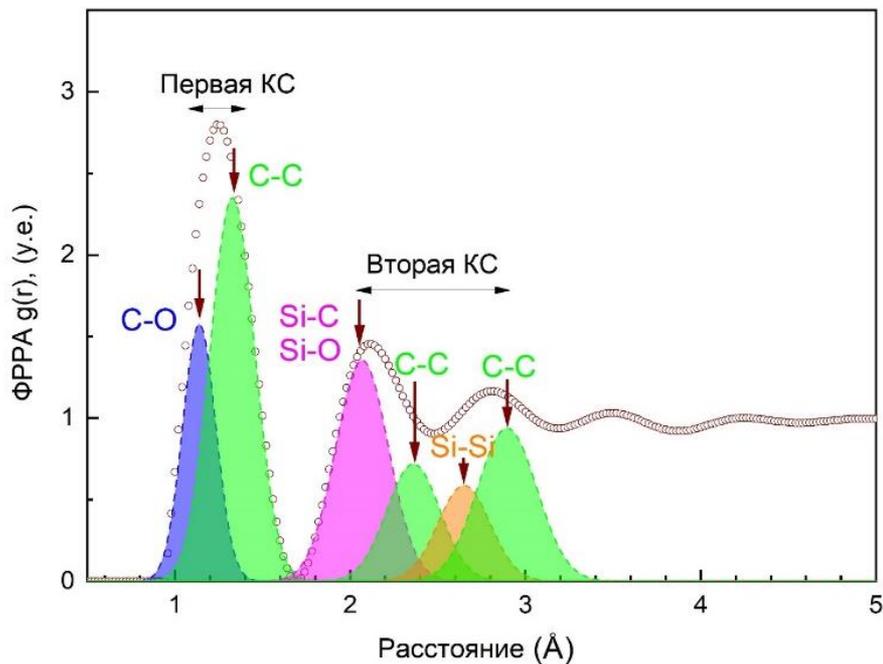
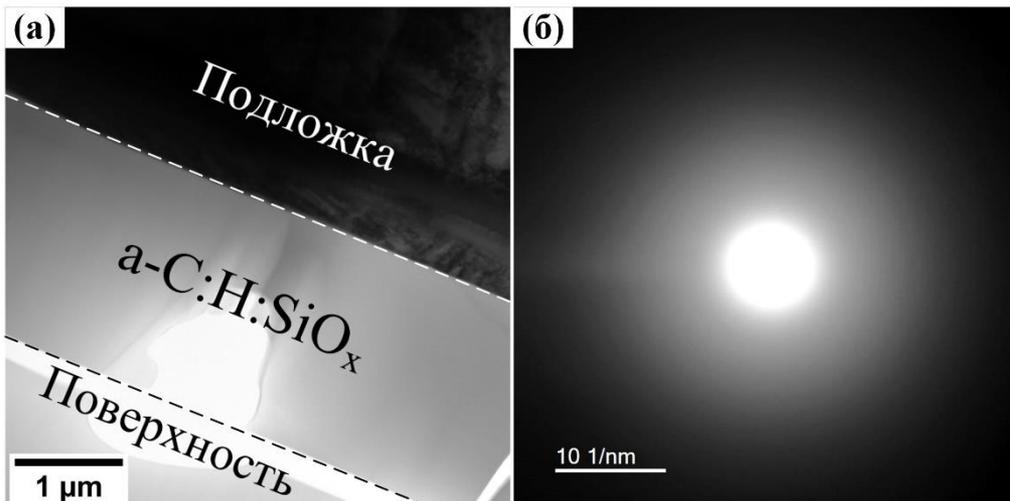
$$a = \left( \frac{3 \cdot F \cdot R}{4 \cdot E^*} \right)^{1/3} \text{ — радиус контактного взаимодействия;}$$

$$\sigma_{av} = \frac{F}{\pi \cdot a^2} \text{ — сжимающее напряжение в области вдавливания.}$$

Увеличение нагрузки приводит к повышению коэффициента трения и скорости износа покрытий а-C:H:SiO<sub>x</sub> вследствие увеличения радиуса контактного взаимодействия и напряжения в области вдавливания контртела в покрытие.

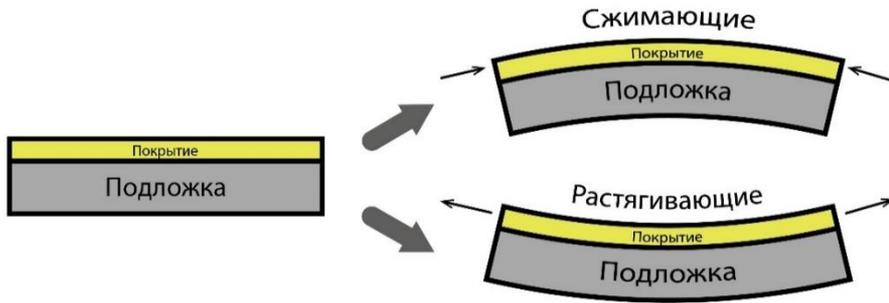
## Экспериментальные вакуумные установки для модификации поверхности





\*Прозвешивающая микроскопия была выполнена в ИФПМ СО РАН.

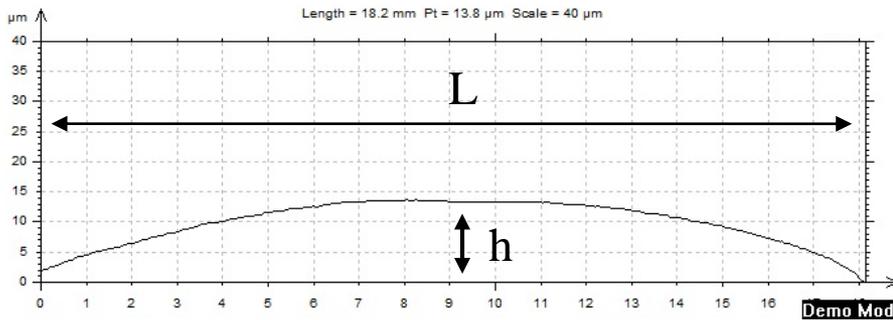
# Дополнительные слайды (Внутренние напряжения)



## Формула Стоуни\*:

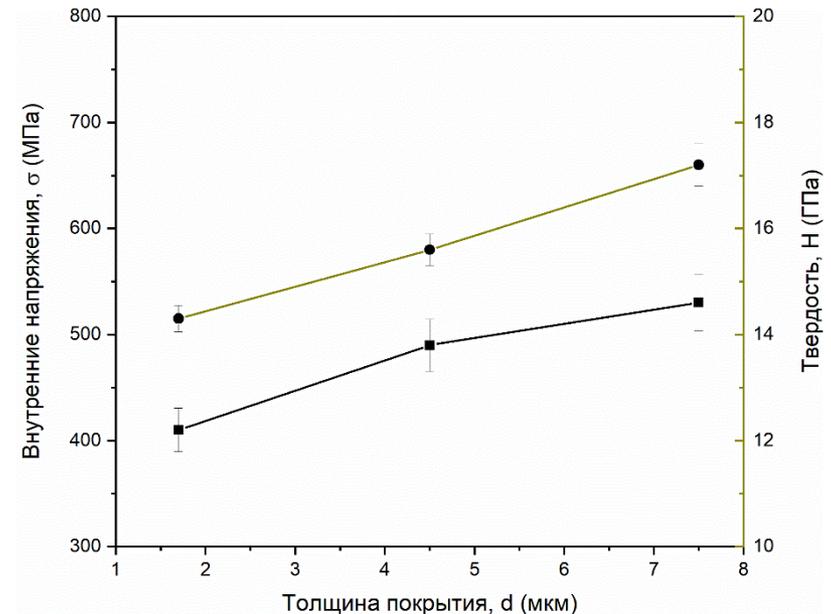
$$\sigma = \frac{E_s}{6 \cdot (1 - \nu_s)} \cdot \left(\frac{t_s^2}{t_f}\right) \cdot \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)$$

, и – модуль Юнга, коэффициент Пуассона и толщина подложки, соответственно, – толщина покрытия, и – радиус кривизны подложки до и после осаждения покрытия.



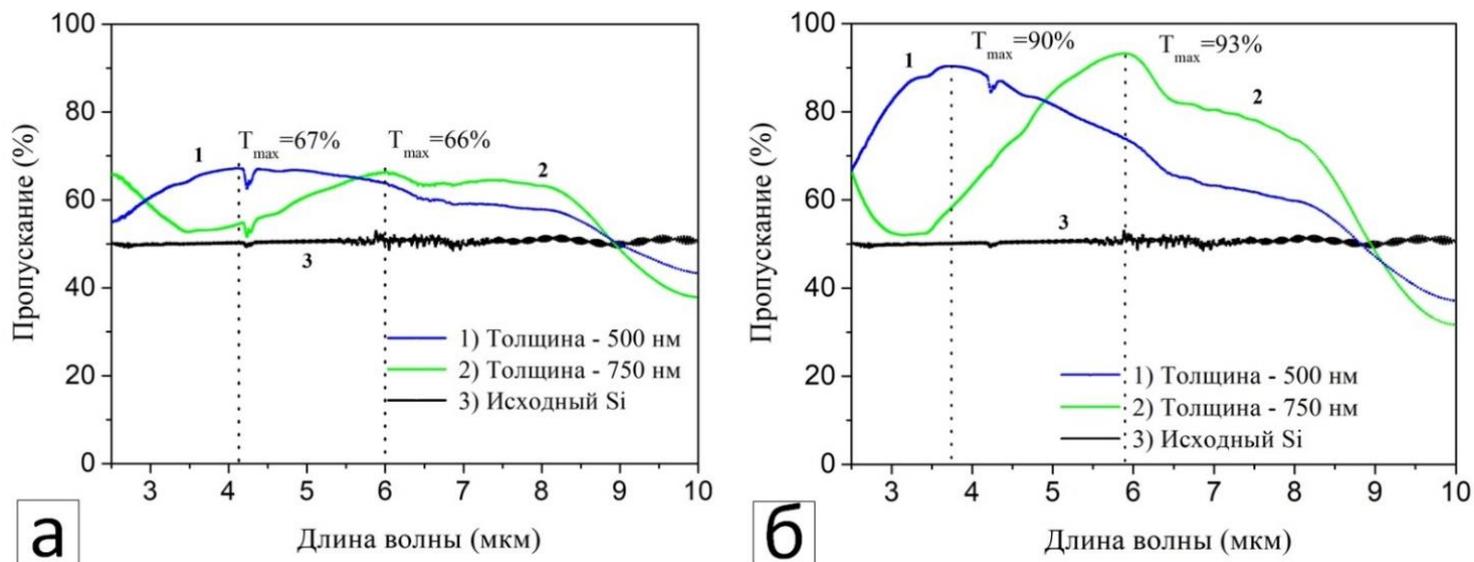
$$R = \frac{L^2 + 4 \cdot h^2}{8 \cdot h}$$

Где L – длина образца, h – высота сегмента.



\*J.B. Cai, X.L. Wang, W.Q. Bai, X.Y. Zhao, T.Q. Wang, J.P. Tu / **Bias-graded deposition and tribological properties of Ti-contained a-C gradient composite film on Ti6Al4V alloy** // Appl. Surf. Sci., 279 (2013), pp. 450-457. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.04.136](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.136)

## Дополнительные слайды (Прозрачность в ИК области)



Пропускание кремния в ИК-области длин волн 2,5–10 мкм с односторонним (а) и двусторонним нанесением а-С:Н:SiO<sub>x</sub> покрытий (б).

$$\lambda = 4dn,$$

где  $d$  – толщина просветляющего слоя;  $\lambda$  – длина волны, которая должна соответствовать минимальной отражательной способности;  $n$  – показатель преломления просветляющего слоя.

Покрyтия а-С:Н:SiO<sub>x</sub> обеспечивают просветление кремния в инфракрасной области длин волн 3 ÷ 8 мкм со сдвигом максимума просветления при увеличении толщины покрытия согласно четвертьволновому закону.