

银杏果壳藏玄机

■本报记者 韩扬眉

秋日里,金黄的银杏果美不胜收,殊不知,它们也是科学家眼中的“宝藏”。

北京航空航天大学化学学院教授程群峰团队研究发现,银杏果壳的石细胞具有独特的“互锁”结构,为未来制备复杂的、力学性能各向同性的仿生纳米复合材料提供启示。相关研究成果近日在线发表于美国《国家科学院院刊》。

“坚硬”是相对的

鲍鱼壳、骨骼、木材等天然材料通常很坚硬,被认为具有优异的力学性能,尤其是断裂韧性。原因是其在断裂过程中,裂纹往往会产生偏转或桥接现象,在材料中扩展的阻力更大。

“举个例子,叠放在一起的两张A4纸,很轻易就能把它们分开,若将两张纸用胶水粘或订书

钉钉在一起就很难被分开,中间的阻力就包括桥接作用。”论文通讯作者程群峰告诉《中国科学报》。

不过,这些天然材料的坚硬是相对的,即仅在一个方向上具有高断裂韧性。

航空航天装备所用的碳纤维复合材料通常也是如此。事实上,金属材料在各个方向均具有高断裂韧性,但其密度大等缺陷也显而易见。

“天然材料中是否存在像金属一样具有各向同性的高韧性材料呢?”程群峰说。他们选择植物果壳,是因植物种子壳可以保护胚胎免受损伤,作为天然且“完美”的屏障,它“刚柔并济”。

已有研究表明,果壳结构是多层次的,包括器官、组织、细胞、亚细胞、纤维等,且强韧的力学性能与此结构有关。比如,核桃壳和开心果壳的石细胞边缘呈锯齿状,被称为“三维拼图石细胞”。又如,巴西坚果微结构中含有大量纤维。

“尽管研究者们意识到果壳存在多级次结构,但总体研究只是在单一尺度上(如在细胞层次、纤维层次等)解析了果壳的微观结构与性能的关系,关于坚果壳的跨尺度三维微观结构及结构性能关系有待进一步研究。”程群峰说。

银杏果壳独特的“互锁”结构

研究人员尝试了许多植物果壳,最终发现银杏果壳或许是理想的材料,这一结果令人兴奋。而北京随处可见的银杏果树也给他们提供了丰富的研究原材料。

天然材料的内部微观结构决定了其优异的力学性能。研究人员首先详细解析了银杏果壳的内部微观结构,发现其具有典型的多级次微米复合结构,尤其是银杏果壳的石细胞具有独特的“互锁”结构。

“互锁”结构犹如螺钉螺帽配合一般。

程群峰介绍,银杏果壳外形似纺锤,通过大量具有厚细胞壁的多边形石细胞紧密结合在一起。石细胞内部次生壁中是半径约1.2微米的细纹管道,即纹孔。纹孔是中空的管状结构,纹孔从细胞中部的空腔延伸至细胞壁,与相邻石细胞的纹孔形成“纹孔对”。纤维沿着纹孔径向取向,绕着纹孔缠绕,这种独特的“纹孔对”结构将相邻的细胞

壁“互锁”在一起,被称为“螺钉互锁结构”。

研究人员通过扫描电镜-拉伸台联用的原位测试系统发现,银杏果壳还存在一种独特的纹孔诱导裂纹扩展机制,纹孔会诱导裂纹进入石细胞内部,撕裂内部层状的石细胞,或者顺着纹孔直接贯穿整个石细胞使得裂纹进入到其中央的空腔。

“银杏果壳的独特结构使它在向各个方向裂纹扩展时的断裂韧性基本一致。”程群峰说,相比于不同方向断裂韧性相差10~20倍的木材等特点,同时,4个方向的裂纹扩展均存在裂纹偏转和桥接、纤维拔出等“保持坚固”的机制。

此外,研究还发现,银杏最高的断裂韧性甚至接近于鲍鱼壳、昆虫表皮及其他人造壳材料。这一独特结构,为科学家设计各向同性的块体材料提供了新的仿生启示。

10年磨得新发现

这一研究历经近10年,先后经历了3届博士生。

2010年,在中科院院士、北京航空航天大学化学学院院长江雷的引荐下,程群峰加入化学学院,从事高分子纳米复合材料研究工作。2013年,程群峰在美国参加学术会议期间,一直以来

强调“师法自然”研究的江雷关注到了坚果果壳,便给他发了一条信息:“可以考虑一下天然果壳的力学性能。”

回国后,程群峰很快就组织学生系统调研了诸多天然果壳材料,对已有的天然结构材料做了大量比较后有了新发现,大部分具有奇特结构的材料,往往在某一个方向上的力学性能很优异,但在其他方向上却不很理想。

自然界是一个和谐的系统,既然存在各向异性的天然材料,那么也必然存在各向同性的天然材料。程群峰再次燃起信心,系统表征了银杏果壳的微观结构及其各向同性的断裂韧性,结果让他十分振奋。

2019年,程群峰团队便已完成论文。然而,由于很少有人关注植物与材料的跨学科领域,审稿人提出了严苛的问题。为此,该团队又经过补充实验、反复修改,历经3年论文最终得以发表。

程群峰说,目前研究还停留在对天然材料本征性能和结构的发现上。下一步,他们将考虑利用仿生启示,努力构筑具有新颖性能的块体结构材料,并改变传统材料设计的规则,发挥结构功能一体化材料设计思路,创制更轻、更强、更韧的新一代结构材料,将其应用于生活的方方面面。

相关链接:
<https://doi.org/10.1073/pnas.2211458119>

卅载深耕守初心 材料报国担使命

——记中国海洋大学“筑峰人才工程”特聘教授崔洪芝

■本报记者 廖洋 通讯员 金松

12月8日,在青岛市科技创新大会上,中国海洋大学“筑峰人才工程”第一层次特聘教授、博士生导师崔洪芝作为青岛市委书记陆治原手中接过了2021年度青岛市科学技术最高奖荣誉证书。

“能够获最高奖,我感到万分荣幸。这不仅是对我个人和团队的高度肯定,也是对我所从事的新材料领域的高度认可。我们面向国家重大需求和经济主战场还有很多工作要做,这样的荣誉和奖励带给我们更多的是鞭策和激励。”多年来,崔洪芝一直坚持以应用导向牵引科学研究,以基础研究的突破促进技术创新开发。

尽最大努力开发新材料

在常人眼里,从事材料科学与工程要么终日埋头实验室与瓶瓶罐罐、仪器装备打交道,要么去厂矿企业进车间、下矿井、爬钻台,一点也不“风光”。崔洪芝为什么能坚守这个领域深耕30多年,初心不改?

“其实一开始,我也有些迷茫。”1982年秋,年仅17岁的崔洪芝考入山东工程学院第二机械系金属材料及热处理专业。枯燥乏味的专业知识,让她有些困惑,甚至还产生了抵触情绪。

直到入学后不久的专业基础课上,老师的一番话犹如醍醐灌顶,让崔洪芝豁然开朗。课堂上,那位老师说:“我们想进行海洋勘探,勘探不了;我们想深井作业,实现不了……原因是什么?就是因为技术、装备不过关,被材料‘卡住’了!”这让她第一次感觉到“材料”的重要性,“从那一刻起,我下决心学好专业,将来要读研究生,要搞科研,尽最大努力开发高性能的新材料。”

25岁那年,也是她从教第二年,崔洪芝申请到了自己的第一个科研项目——煤炭自然科学基金项目,主要研究煤炭行业大量消耗的耐磨材料及制备技术,科研经费2万元。这个项目成为她科研征程的起点,由此开始,她的科研之路越走越宽广。

从事材料领域科研工作30多年,崔洪芝最深刻的体会就是,科技创新需要“顶天”“立地”。“‘顶天’就是要进行原创性和引领性科技攻关,勇攀世界科技高峰;‘立地’就是要解决国家和产业的重大需求,将科研成果转化为生产力。”30多年里,崔洪芝与团队成员坚持材料开发与材料应用双向奔赴,一起打拼,一道攻坚克难,一直在材料科学与工程科教一线,他们以国家能源、动力重大需求为牵引,开辟了极端环境装备材料及损伤防护新领域,为装备的安全运行、事故率持续下降作出了重要贡献,取得了累累硕果:她以第一完成人荣获国家技术发明奖二等奖、国家科技进步奖二等奖、山东省科技进步奖一等奖和山东省技术发明奖一等奖等省部级以上奖励10项;获得授权发明专利50余件,发表高水平论文280余篇。其中,他们开发的等离子表面强化处理设备和工艺,填补了我国实用性高能束表面强化技术空白,将材料的耐磨、耐蚀性能提高2倍以上,成本降低50%,使我国的等离子技术走在了世界前列,并在海工、能源、交通、工程机械等行业得到广泛应用,相关产品大量出口澳大利亚、俄罗斯、乌克兰等国家,产生了巨大经济效益和良好社会效益。

“每个人都有自己的初心。作为一名党员科技工作者,我的初心和使命就是一定要尽最大努力开发出新材料。”崔洪芝说,团队目前在耐磨材料及损伤防护技术与工程化应用中,取得的科研成果已经跃居世界前列。一路走来,筚路蓝缕,“这其中,老一辈科学家的家国情怀给了我莫大的鼓舞和无穷的力量。一直激励着我带领团队在科研之路上踔厉奋发,砥砺前行”。



为海洋装备织密“防护甲”

“在海洋开发由近到远、由浅到深、由洋到极的发展过程中,海洋工程装备的材料性能至关重要。海洋工程材料是海洋资源开发利用的先决条件,是深海科研和极地海空探索的利器,海洋环境的复杂性和特殊性以及‘双碳’战略的提出对开发海洋工程材料提出迫切要求。”4月10日,在中国海洋大学举行的“同心坚守 研学战役”系列学术报告第32期报告会上,崔洪芝应邀作了题为《海洋强国材料先行——海洋工程材料发展现状与趋势》的报告。一开场,她就阐述了海洋工程材料对海洋开发的重要性。

近年来,崔洪芝提出“向海而行”,调整团队研究方向,同时加快产学研合作步伐,形成了海洋耐磨蚀材料、结构功能一体化材料、高能束构型增材制造与加工等多个特色方向。他们以“料要成材,材要成器,器要好用”为目标,攻克极端环境材料耐蚀耐磨、高强耐低温的难题,服务于海工、核电、盾构机、高铁等国之重器,推广于军工、冶金、能源等领域,形成我国自主的材料、技术、标准体系,替代进口且大量出口。

与此同时,崔洪芝和团队的研究触角也逐渐从海到洋、由洋到极。

2021年下半年,崔洪芝团队成功申请到国家自然科学基金——山东省联合基金项目“耐磨蚀涂层多级基/交织结构协同调控及其海洋环境损伤机理研究”。“高性能耐磨与耐蚀一体化涂层开发是解决海工装备运动部件磨损腐蚀的关键,能有效突破我国高端海工装备防护材料‘卡脖子’问题。本项目的预期成果和效果之一就是使涂层耐蚀-高强-高韧-防污的互斥关系得到解决,从而延长海工装备的使用寿命。”团队成员说,中国海洋大学材料科学与工程学院副教授满成说。

南极大陆油气资源丰富,科研和开发价值极高。但是气候条件恶劣,科考设施设备面临低温、降雪、风沙、紫外等各类环境因素。近几年,崔洪芝团队敏锐捕捉到这一点,率先在南极实地开展各类金属及涂层的室外暴露试验,结合实验室模拟方法,研究分析典型金属材料及涂层在南极环境下的失效行为,阐释了南极环境因素在金属及涂层服役过程中的影响规律。崔洪芝说:“这项研究不仅能够填补我国金属材料及涂层在南极地区应用的现场试验数据空白,对极地极端环境装备材料开发及

今后的极地科考工作也具有参考价值。”

今年5月,由崔洪芝担任主任的中国海洋大学海洋装备特种材料山东省工程研究中心,通过了山东省发展和改革委员会认定。该中心将依托山东省海洋工程装备制造行业和地域优势,针对国内海洋工程装备开发中的“卡脖子”问题,着力开发关键材料共性技术,建设集海洋材料设计、制备技术和装备开发、成果转化、社会服务于一体的研发平台。

“中心将推动海洋装备特种材料研发的突破,工艺革新和产品创新,产出一批有重要影响力的海洋工程特种新材料、新技术、新装备,推进我国海洋装备材料产业快速发展,服务国家和地方海洋经济建设。”对于中心的未来规划和发展,崔洪芝信心满怀。

科学有险阻能拼才会赢

今年9月,崔洪芝随学院从崂山校区搬迁到了西海岸校区。她的新办公室在材料楼四楼,里面的陈设与原来崂山校区办公室一样,简单朴素仍是主格调:一张办公桌、一台电脑,两组铁皮书橱加几把椅子,门口靠墙处有一张长条黑色沙发。站在窗前放眼望去,远处山海相拥,岛湾相映。

她的学生都知道,只要崔老师在办公室,里面总会飘着浓郁的咖啡香味。“崔老师喜欢喝咖啡提神醒脑。”海洋材料科学与工程2021级博士研究生张宏伟说,她忙起来几乎没有休闲和休息的时间,有时候实在太累了,就靠在椅子上闭目养一会儿神,就算是休息了。

每周六上午是崔洪芝团队的组会时间,这几乎是雷打不动的安排。有时候,崔洪芝在外地开会,不能现场参会,就会通过线上视频形式发起会议。会上,团队成员逐一汇报自己的研究进展和存在的疑惑,崔洪芝会一点一点评并给出意见和建议。“我们从上午8点多开始,往往持续到中午,有时候甚至会到下午一两点,崔老师总会耐心听完最后一名学生汇报。”张宏伟说,崔老师忙起来时,午餐常常是几片饼干加一杯咖啡。团队其他老师和同学都曾多次劝过她,可她总是说:饼干能充饥,咖啡能提神解渴,而且节省时间,一举三得,多划算。

崔洪芝很忙,在学校,科研和教学几乎占据了她的全部时间,还要经常外出参加行业和领域的重要学术会议,难得有自由支配的



▲崔洪芝(左二)指导学生调试自主开发的高速激光增材制造设备。刘苻/摄

▲崔洪芝获得青岛市科学技术最高奖。赵奕奕/摄

多家单位,主持编写了海洋材料系列丛书,第一批5本入选科学出版社“十四五”普通高等教育规划教材;与中工(青岛)新能源材料技术研究院有限公司签署了合作协议,共同探索“新工科”背景下新材料相关专业产学研协同育人模式,建设产学研协同育人的实践基地。

“我们期望通过校企合作共同打造产、学、研贯通的教学队伍和以海洋材料为特色的系列教材,最终建成一个能够长期、稳定运行的产学研协同育人实践基地,从而落实好立德树人的根本任务,切实履行作为育人、为国育才的使命。”崔洪芝介绍说。

崔洪芝高度重视教书育人,她常说“只有不会教的老师,没有教不好的学生”。

初登讲坛,她虚心向老教师请教,进课堂听课观摩,密密麻麻地记下听课心得和学生课堂反馈。为了上好一门课,课前她总要先研究学生所学专业的发展前景、课程体系 and 所授课程的地位作用等,并查阅大量参考书,优化教学内容。

她坚持“以本为本”,每学期都为本科生上课。“上这门课不但学到了专业知识,还对我的专业规划和发展起到了导向作用。讲课时,崔老师还适时融入一些思政元素,给我们讲很多老一辈科学家听从党的号召、科学报国无怨无悔的事迹,起到鼓舞激励作用,这让我更加坚定了专业选择的信心,激发了专业学习的热情。”去年秋季学期曾上过崔洪芝的金属概论课的高分子材料与工程专业2019级学生韩壁成说。

作为教师,崔洪芝心里始终装着学生。2021年夏,海洋材料科学与工程2021级毕业生徐瑞琪要硕士毕业了。临近毕业答辩的一个晚上,她正在实验室和几名同学修改答辩PPT,崔洪芝来到实验室,把他们几人的PPT认真理了一遍,提出了具体指导意见。等一切结束,已近午夜。徐瑞琪知道,崔老师那阵子很忙,正在为一个重要学术会议做准备。看到老师两眼通红、一脸倦容,小徐感动不已,“好在我又考取了崔老师的博士,可以继续跟老师做研究”。

学生心里也装着他们的老师。每年教师节期间,崔洪芝的手机微信提示音总响个不停,那是学生们发来的祝福短消息,这些学生有的已经毕业,有的还在校。“看到学生的祝福,无论再怎么忙,我也会回复。每到这个时候,教师的职业荣誉感、使命感和幸福感就特别强烈。”崔洪芝感慨地说,“教师这个身份已经伴随了我三十余载。多年来,我既是一名科技工作者,还是一名教师,更是一名共产党员,如今这三种身份已融合在一起,科研报国,为党育人、为国育才和‘不忘初心、牢记使命’也从三件事变成了一件事。”

“我认识崔洪芝有30多年了,她始终是一个既能脚踏实地教学生,又能仰望星空做科研的人,给青年学者树立了很好的榜样。”中国工程院院士陈蕴博教授曾这样说,“她始终把思想道德教育、文化知识传承融入教学改革、创新实践各方面,对学生启智润心。”

近年来,崔洪芝先后入选全国杰出专业技术人才、享受国务院政府特殊津贴专家等国家高层次人才,被评为山东省先进工作者、山东省优秀共产党员,并当选为山东省第十次党代会代表。

“党的二十大报告首次把教育、科技、人才进行‘三位一体’统筹安排、一体部署,这具有重要的现实意义和深远的战略考量。未来新材料的发展基础在教育,关键在人才。”崔洪芝深情地说,“我特别希望带动和激励更多优秀的年轻人快速成长,希望他们的发展像‘射线’而不是‘线段’,自己能和他们一道,做自主创新的执着探索者、创新创造的示范带动者、高质量发展的实干推动者,为科技强国、海洋强国建设再立新功。”

希望年轻人发展像“射线”

今年6月,崔洪芝团队立足学校海洋材料特色,围绕海洋工程建设和海洋装备发展对新材料相关专业人才的需要,牵头联合上海交通大学、哈尔滨工业大学、天津大学等30