



材料基因组计划中的高通量实验方法

赵继成^{①②}

① Department of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, USA;

② 中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083

E-mail: jczhaoemail@gmail.com

2013-07-30 收稿, 2013-09-25 接受

摘要 材料基因组计划中的材料创新基础设施主要由 3 部分组成: 计算工具、实验工具和数据库. 本文将介绍一些实验工具, 特别是高通量高空间分辨率的材料性能测试方法及其应用. 利用这些实验工具进行材料性能测量, 可以在具有成分梯度的样品如扩散多元节试样上快速高效地获得成分-相-结构-性能的关系, 从而为建立材料性能数据库提供必需的实验结果. 同时也可以发现一些异常效应并结合微区取样分析和理论计算来解释这些异常效应, 以提高模型的预测能力. 目前已经可以从微米尺度快速测定材料的一些性能, 如硬度、弹性模量、热导率、比热容和热膨胀系数等, 更多的材料性能微米尺度的测试方法正在开发中, 这些高通量的实验方法将是材料基因组计划的重要内容之一.

关键词

高通量实验
扩散多元节
微区分析
材料性能
数据库

2011 年 6 月, 美国总统巴拉克·奥巴马在卡耐基·梅隆大学的演讲中宣布了“先进制造业伙伴关系”计划, 材料基因组计划是其中的一个重要组成部分. 他明确指出了材料基因组计划的总体目标: “将先进材料的发现、开发、制造和使用的速度提高一倍”. 白宫科学和技术政策办公室发布的相应白皮书《具有全球竞争力的材料基因组计划》阐述了材料创新基础设施的 3 个平台: 计算工具平台、实验工具平台和数据库及信息平台. 本文将介绍一些高通量的实验工具, 它们可以用来加速材料成分-相-性能之间关系的建立, 从而快速建立材料性能数据库, 同时也可用来验证理论模型的准确性.

高通量的测量工具和生物信息学是人类基因组计划成功的关键之一^[1]. 同样, 高通量的实验工具和材料信息学/数据库也将是材料基因组计划必不可少的重要部分. 2001~2005 年, Zhao 等人^[2~5]开发了“扩散多元节”方法来快速测定相图和扩散动力学数据, 并利用扩散偶和扩散多元节中形成的固溶体和化合物相的成分梯度来进行微区材料性能测试, 从而快

速获得成分-相-性能关系. 要实现这一想法就必须开发一套新的具有微米级空间分辨率的材料性能测试工具. Zhao 和合作者在过去几年中开发了一套新的基于飞秒激光表面反射的测量技术来准确扫描测试几个关键物理性能, 如热导率^[6~8]、热膨胀系数^[9]及比热容^[10]. 这些新的扫描性能测量工具与扩散多元节或材料芯片技术^[11]相结合能够成数量级地提高材料性能测试的效率, 从而快速建立材料的成分-结构-性能关系以加速新材料开发和研究, 为建立新的预测成分-相-结构-性能的理论体系提供大量的实验结果和理论验证. 同时, 这种系统、连续的测试可有效地发现异常效应, 通过采用聚焦离子束(FIB)提取微观样品进行分析并结合理论计算, 可以快速建立新理论来解释异常效应, 从而提高材料性能预测的精度和可靠性.

材料领域已开发和使用了许多不同的实验工具用来研究材料的成分、晶体结构、缺陷、显微结构和各种性能. 本文介绍高通量的实验工具在建立材料成分-相-性能之间的关系以及对一些理论模型的验

引用格式: 赵继成. 材料基因组计划中的高通量实验方法. 科学通报, 2013, 58: 3647~3655

Zhao J C. High-throughput experimental tools for the Materials Genome Initiative (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3647~3655

证方面的应用. 首先将对扩散多元节方法做一个简单的介绍. 扩散多元节可以用来快速测定相图——材料科学家的“地图”. 材料学者在进行合金成分与制备工艺设计时经常需要借助于相图. 二元和三元相图是相图计算(CALPHAD)^[12-15]方法必需的原始数据. CALPHAD 方法作为一种工具已被广泛地应用于合金设计. 另外, 从扩散多元节的多个二元扩散偶中可有效地提取扩散系数随成分和温度的变化. 这对建立扩散系数/迁移率数据库是必不可少的, 而有了迁移率数据库才能进行材料中扩散过程的模拟. 以飞秒激光为基础的测量技术可以高效地建立各相的热导率、热膨胀系数、比热容与成分和温度之间的关系. 这些工具也可以用来研究有序化、元素占位与元素替代以及固溶效应. 本文还介绍了三维(3D)显微结构表征技术的最新进展, 以及该技术在理解材料内部一些复杂机理中的应用. 另外将通过一个例子来介绍模型验证实验这个很重要的方法. 最后讨论了实验工具、计算工具与数据库的集成.

1 扩散多元节方法

扩散多元节的概念可以用一个简单的 Co-Cr 扩散偶(图 1)来说明^[2-5,16]. 将一块 Co 和 Cr 紧靠在一起并在 1100°C 退火 1000 h 后, 元素之间会相互扩散, 并在面心立方(fcc)和体心立方(bcc)固溶体之间形成一个中间相(σ)扩散层, 如图 1(b)所示. 通过电子探针定量微区成分分析(EPMA)获得的穿越扩散区域的成分曲线如图 1(c)所示. 在 fcc, σ 与 bcc 的相界面处总是保持局部平衡, 该处成分对应两相平衡成分(图 1(a)中的红色圆圈). 这就是采用扩散偶测定相图的基础, 已成功地用了几十年.

在退火温度下(1100°C)Co-Cr 相图中每个单相区的整个成分范围都可以从扩散中获得, Co 基 fcc 相中 Cr 的成分范围是 0~39%(原子百分比, 下同); σ 相中 Cr 的成分范围是 54%~66%; Cr 基 bcc 相中 Cr 的成分范围是 78%~100%. 扩散多元节方法的基本想法就是利用扩散实验形成的固溶体和化合物相的成分变化/梯度来实现微区能测试, 从而可以高效地获得成分-相-性能的关系. 这就需要一系列新的具有微米级空间分辨率的材料性能测试工具. 这些工具能用来测定不同成分合金的性能, 从而不需要制备大批单个成分的合金试样来建立成分-相-性能关系, 这就大大地提高了性能测试的效率.

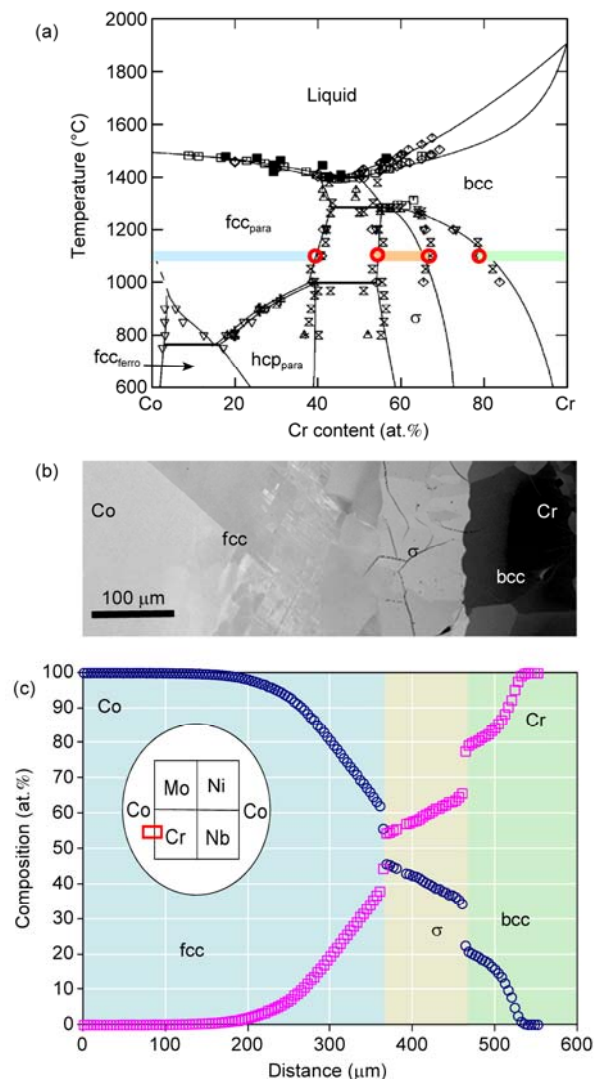


图 1 Co-Cr 扩散偶在 1100°C 退火 1000 h 后展现出中间相的形成和单相区完整的成分变化范围

(a) Co-Cr 二元相图^[17]; (b) SEM 背散射电子图像; (c) EPMA 采集的成分曲线

为提高效率, Zhao 等人^[2-5]设计了集多个二元扩散偶和扩散三元节于一体的扩散多元节, 以便从一个试样上测定多个二元、三元相图. 同样也能从该试样中获得大量的性能测试所需的固溶体和中间相的成分梯度. Ti-Cr-TiAl₃-TiSi₂ 扩散多元节就是一个很好的例子^[18,19], 如图 2 所示.

扩散多元节中的三元节点区域(扩散三元节)可有效地测定三元相图的等温截面, 这是 Jin^[20]开创的方法. 扩散多元节可以用来测定很复杂的相图, 其普适性已用很多体系证实^[18]. 将从扩散多元节上测定的三元相图与平衡合金法测定的结果进行对比, 结果

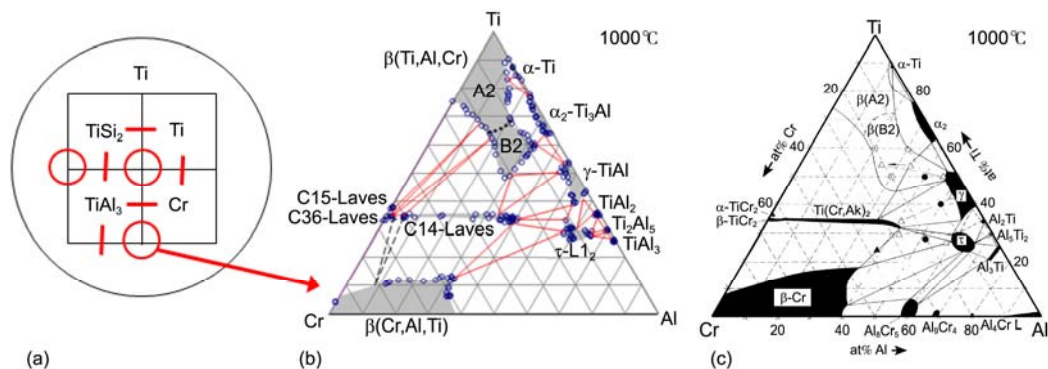


图2 扩散多元节方法在研究钛基相图中的应用

(a) Ti-Cr-TiAl₃-TiSi₂ 扩散多元节; (b) 扩散多元节三元结处获得的 Ti-Al-Cr 体系 1000°C 等温截面^[18]; (c) 从 100 多个平衡合金中获得的 Ti-Al-Cr 体系 1000°C 的等温截面^[19]

显示从扩散多元节上测定的相图很可靠^[18]。例如 Ti-Al-Cr 三元系, 与图 2(c) 中从 100 多个合金试样获得的结果相比, 图 2(b) 显示出扩散多元节方法的高效性和高可靠性。这一方法将为建立多组元热力学数据库提供所需的三元相图。没有可靠的二元和三元相图的实验数据就不可能建立可靠的多组元热力学数据库。

除了能够有效地测定相图以外, 扩散多元节可以用来采集大量的二元系的扩散成分分布曲线(图 1(c)), 从而提取各个相的扩散系数随成分和温度的变化, 以构建原子迁移率的数据库, 用于材料析出长大及界面反应的模拟。Zhao 研究组^[21]开发了从二元多相扩散成分分布曲线中自动提取扩散系数的程序。用此程序获得的 Co-Cr 二元系的结果如图 3 所示。

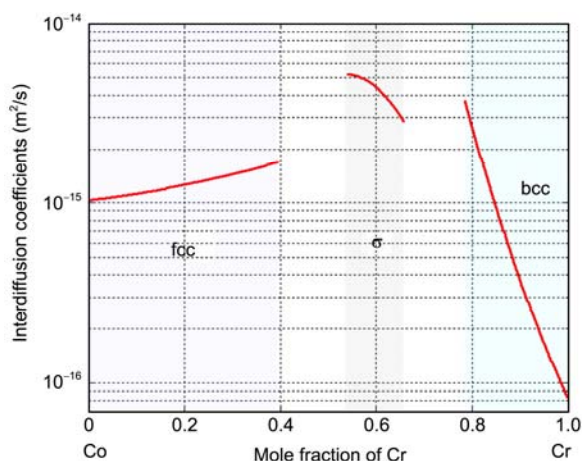


图3 Co-Cr 二元系在 1100°C 扩散系数随成分的变化^[21]
由自动提取扩散系数的程序从图 1(c) 的扩散成分分布曲线获得

2 高通量测试热导率的方法

如前文所述, 扩散多元节的主要特征之一是可以用来形成二元和三元体系中固溶体以及金属间化合物完整的单相成分的范围/梯度^[2~5]。从这个意义上说, 扩散多元节是一种可以在单个试样上同步合成多种成分和化合物的有效方法, 与微尺度性能测试技术相结合可获得各相性能随成分的变化。

近年来, 发展了一项重要的测试方法, 即时域热反射技术(TDTR)。它采用双束飞秒激光(加热激光束和探测激光束)的 TDTR 技术来测量热导率^[6~8], 其测量精度和空间分辨率可分别达到 $\pm 8\%$ 和 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 。该技术在 1 h 内可以收集到 100×100 格点热导率图, 从而形成热导率像。

对于金属和大多数金属间化合物来说, 热传导主要是由自由电子迁移而产生的。因此, 这些材料的热导率对元素替换、点缺陷的形成和有序转变特别敏感, 从而可以用其来研究上述现象。元素替换和点缺陷的形成都会增加电子散射, 从而降低热导率。晶体结构的有序化则减少电子散射, 从而提高热导率。

Ni-Ni_{45.5}Al_{54.5} 扩散偶的热导率像就是一个很好的例子, Zhao 等人^[22]采用微区测试法从扩散偶中获得的热导率值(图 4)与 Terada 等人^[23,24]采用 20 个铸造合金大块试样测量的值符合。这一结果说明可通过在扩散试样中的成分梯度上进行微区测量来获得精确的热导率-成分关系, 而不需要制备多个单成分的合金试样。图 4 也清楚地显示了固溶度对 fcc 相、有序-无序转变对 Ni₃Al 相以及成分点缺陷对 β -NiAl 相热导率的影响^[22]。

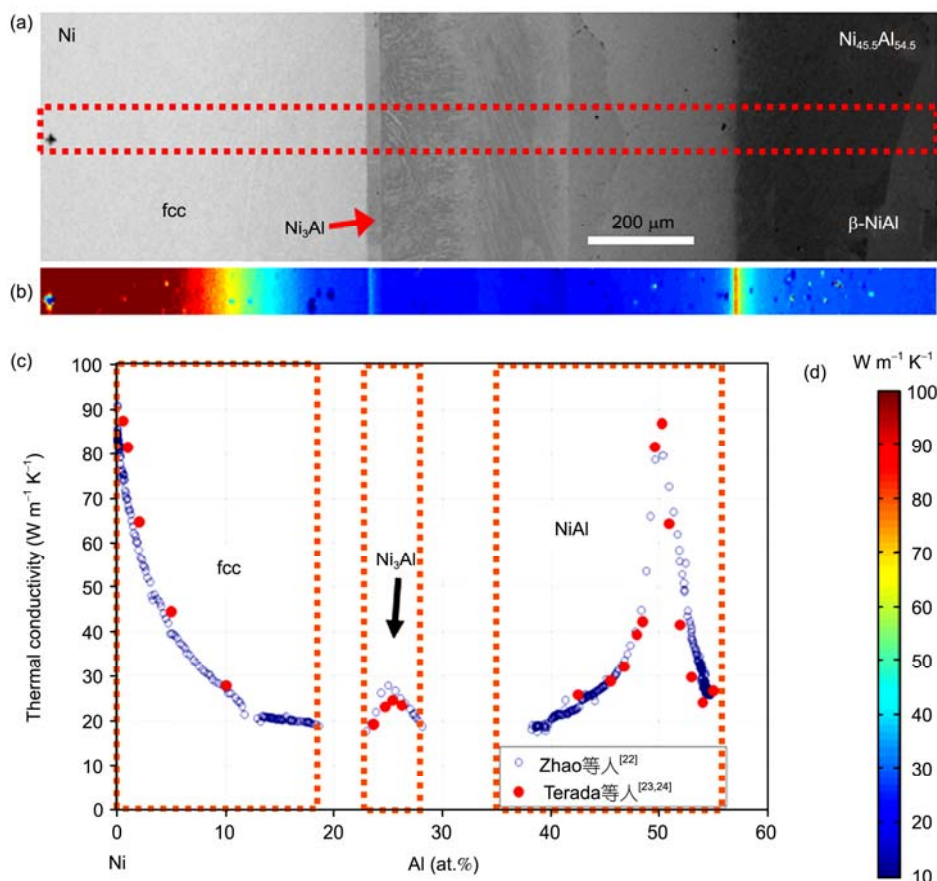


图 4 Ni-Ni_{45.5}Al_{54.5} 扩散偶及其热导率像^[22]

(a) 扩散偶 SEM 图像; (b) 图(a)中虚线包围区域的热导率像; (c) 由扩散偶方法测量的与成分和相相关的热导率值与 Terada 等人^[23,24]采用单个合金大块试样的测量值的对比图; (d) 图(b)中热导率值色标

充分利用这一新的热导率测试技术, 通过对多个扩散多元系中的多个扩散偶进行测量, 收集到了大量与成分相关的热导率数据, 多于前人研究结果的总和. 热导率图可以用来研究固溶体和金属间化合物的成分点缺陷, 也可以用来研究第三组元添加到二元金属间化合物中的元素替换方式(点阵优先取代^[22,25]).

3 热膨胀系数的高通量测试方法

采用测量热导率同样的分秒激光设备, Zhao 研究组^[9,26]最近开发了一种高分辨率的测量微区热膨胀系数(CTE)的方法. 把探测激光束移到离加热激光束几个微米的位置, 再检测由加热激光束产生的微区表面热膨胀引起的探测激光束的偏转, 进而用时域探测激光束偏转(TD-PBD)的方法得到微区 CTE. 该方法的精度可以达到 $\pm 6\%$, 见图 5(b).

从一个简单的 Fe-Ni 扩散偶中的微区 CTE 测量可以体会到这种新方法的效率. Fe-Ni 扩散偶在 1100°C 退火 1000 h 后被用水淬火到室温, EPMA 的成分分析清晰地显示了从纯 Fe 和纯 Ni 的固溶体($\sim 800 \mu\text{m}$)的形成过程, 如图 6(a)所示. 将采用 TD-PBD 方法测量该扩散偶在不同位置的 CTE 结果叠加在图 6(a)上, 因为每个位置的成分都可以从 EPMA 成分曲线中得到, 因此图 6(a)可以转换成图 6(b), 显示了 Fe-Ni 二元系的 CTE 随成分的变化^[9]. 在没有制备任何单个合金样品情况下, 这些数据清楚地揭示了成分在 $\sim 35\%$ Ni 的扩散偶区域合金的因瓦(Invar)效应. 微区测量的结果与 Guillaume^[27]利用多个单成分铸造合金得到的结果相符合(Guillaume 因为发现因瓦效应而获得 1920 年的诺贝尔物理学奖).

Fe-Ni 扩散偶形成的完整成分变化范围的样品同时也可以用来系统地研究因瓦效应的机理^[28]. 利用

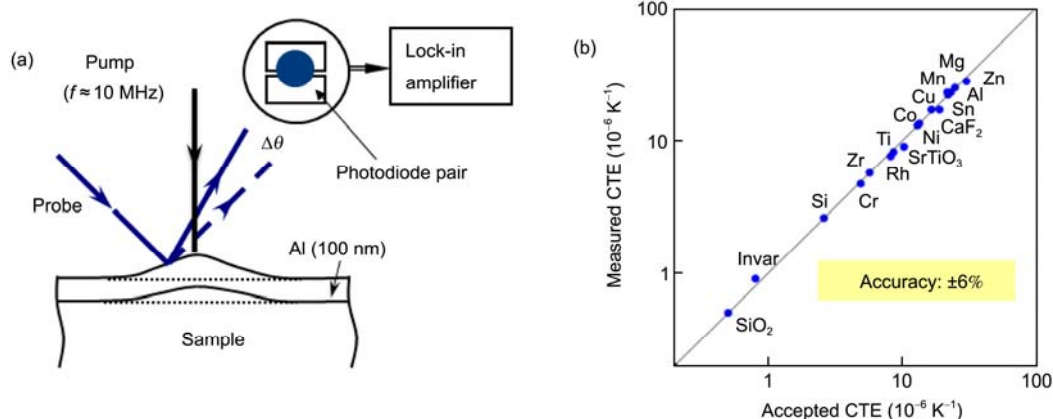


图5 利用时域探测激光束偏转(TD-PBD)测量微区(CTE)的方法

(a) 技术原理图; (b) 标准试样研究测量精度的结果^[9]

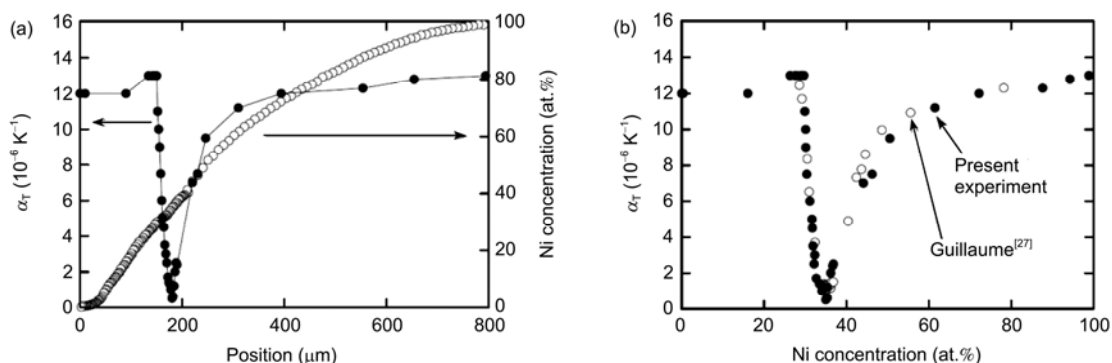


图6 利用时域探测束偏转方法(TD-PBD)测量的 Fe-Ni 扩散偶的局部 CTE(α_T)^[9]

(a) EPMA 方法测量的 Ni 成分(空心圆)和 CTE 值(黑点); (b) TD-PBD 方法测量的随成分变化的 CTE 值(黑点)和 Guillaume 的结果(空心圆)^[27]对比

低量的 MeV Ar^+ 照射样品, 发现 Fe-Ni 合金的 CTE 在因瓦区域(如 30%~37% Ni)随照射量的增加而升高; 而其他成分的 Fe-Ni 合金的 CTE 基本上没有变化。在因瓦成分为 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 的合金中, 当照射离子浓度达到 $1.2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 时, CTE 从照射前的 $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 增加到 $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。该结果表明原子间的短程有序在因瓦效应中起到了重要作用^[28]。

图 7 是另外一个利用完整成分范围与微区性能测量方法相结合, 系统地研究一个体系并且揭示一些异常效应的很好的例子^[26]。从图 7 中可以清楚地看到, 当 Pt 成分在 32%~63% 范围时, CTE 有小幅度的增加^[26]。假如用一些(比如 10 个)单个合金来测量 CTE 随成分的变化, 这个小幅度增加的趋势可能在测量误差中丢失。需要强调的是, 本课题组报道的热导率和热膨胀值并不仅仅是一种趋势, 而是可以存档的实验值, 与利用单个大块样品测量的结果一致。

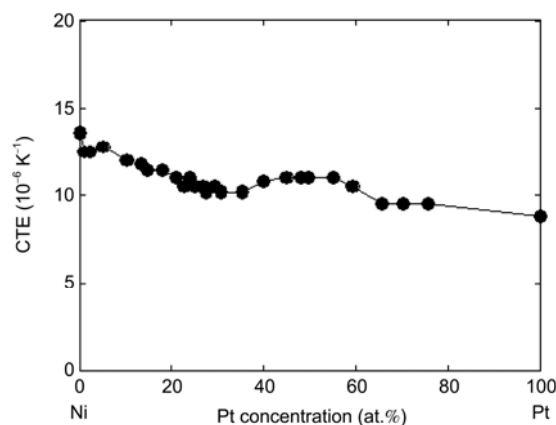


图7 Ni-Pt 扩散偶中测量的 CTE^[26]

4 其他性能的高通量测量方法

上面介绍了高效率测量相图、扩散系数、热导率和热膨胀系数的方法。其他的性能如弹性常数^[29~31]、

比热容(C_p)^[10,32]和居里温度^[25]随成分的变化关系也可以高效地测量出来. 纳米压痕可以用来测量微尺度下的硬度和弹性模量^[2~5,29,30]. 光学椭圆偏振技术可以用来精确地测量微尺度下的光学性质^[33,34]. 消逝微波探头(evanescent microwave probe, EMP)可以用来测量陶瓷材料的介电常数^[35,36]. 微尺度四点探针可以用来测量电导率^[37,38], 不过当空间分辨率降低到几个微米时, 该方法还不够方便. 关于这些先进工具的详细介绍见文献[25].

值得一提的是, 最近开发的频域热反射测量 C_p 的方法^[32]. 其精度没有详细的报道, 预计和时域热反射测量 C_p 的精度相当^[10]. 所有这些工具将会得到较广泛的应用, 尤其是用于研究相变的热力学和测量建立热力学数据库所需的 C_p 值.

Uchic 等人^[39,40]开发了一种用 FIB 制作微米尺度的柱子、薄片和拉伸试样的方法, 如图 8 所示. 在这些微尺度样品上进行微尺度压缩、弯曲和拉伸可以得到材料强度和延展性的信息. 只有达到临界直径时(取决于不同的材料和微观结构), 在圆柱压缩和拉伸试样上获得的微观测试结果才和大块材料的数据相符合; 在低于临界直径时, 位错受到限制并且其数目有限再加上一些随机现象和其他因素一起控制着变形过程, 因此结果和大块样品相差很远. 要得到有意义的、可靠的强度、延展性、弹性数据和信息仍然需要做大量的工作.

这些工具结合具有成分变化和不同相的样品如扩散多元系或材料芯片^[11]能够高效地建立成分-相-结构-性能关系, 从而加速材料信息学的发展、材料模型的检验和新材料的设计.

5 数字化三维微观结构的表征与分析

近年来, 三维微观结构表征和数字化重建取得了长足的进展. 早期的研究工作是利用机械抛光获

得一层一层的二维图像^[41], 再把二维图像用数学方法在计算机上形成数字化的三维结构. 现在可采用不同的方法来进行连续切片, 特别是 FIB^[42]和飞秒激光烧蚀^[43]. 每种方法都有其优缺点, 与三维原子探针结合可用于不同尺度的三维微观结构的表征与分析. 背散射电子衍射(EBSD)^[44,45]是取向成像和评估晶粒尺寸的重要工具之一. 三维成像现在不仅能够得到微观组织信息, 同时也能得到晶体结构和微区成分等三维信息, 因此三维信息变成多模式信息.

材料性能(尤其是力学性能)的准确预测需要了解微观结构的细节, 包括成分不均匀、组织分布和各向异性. 三维微观结构可以用来有效地验证微观组织的演化模型并揭示机制, 例如三维微观结构的研究已对困扰了材料学界几十年的疲劳裂纹萌生的问题提出了新的机制^[46].

数字化的微观结构是预测结构材料宏观性能必须的信息, 特别是相的分布和界面性能以及每个相在微观结构下的性能. 以上所描述的高空间分辨率实验工具不仅能建立每个相/晶体结构与成分和性能的关系, 而且对整个微观结构下的微区性能的空间分布都是可定义的. 在开发高空间分辨率实验工具以前, 大多数材料的性能只能用大块样品测量, 因此得到的结果是整个样品的平均值或最低值(取决于测试哪种性能). 新的微区材料性能测试工具可获得以前无法获得的在某个特定相/晶体结构的某个特定成分的微区性能. 考虑微区性能空间分布的模型才能准确地预测材料的宏观性能.

6 模型验证实验

除了高通量性能测量及数字化三维微观结构表征以外, 模型验证实验也是非常必需的. 用精心设计的实验来验证和改进模型非常有效. 利用渗碳实验

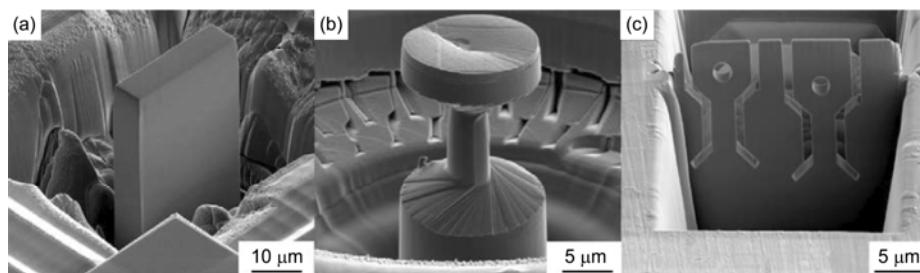


图 8 用 FIB 制作微米尺度的(a)柱子、(b)薄片和(c)拉伸试样^[40]

来研究扩散引起的长大过程中的相变机制^[47,48]就是一个很好的例子. 这种直接、有效的模型验证实验值得推广. 材料基因组计划中所需要的模型和理论也必须得到快速、高效的实验验证.

7 组合材料学方法

大多数的功能材料以薄膜的形式被使用, 因此以研究薄膜为主的组合材料学(combinatorial materials science)方法或称为材料芯片的技术^[11]在功能材料的研究与开发中有着非常重要的作用. 该领域已经有很好的相关综述^[49-55], 在这里不再重复.

8 高通量实验与理论模型相结合

图 6(b)和图 7 所示的热膨胀系数测量结果可用来说明实验测量的另一个重要作用, 即快速建立成分-性能的关系以揭示其异常效应. Fe-35%Ni 成分周围的因瓦效应可以通过测量 Fe-Ni 扩散偶的微区热膨胀系数清楚地显示^[9]; 微区测量的数据与 Guillaume^[27]的大块试样测量的结果一致. Ni-Pt 扩散偶的热膨胀系数测量结果表明, 在 32%~63%Pt 成分范围内热膨胀系数有异常地增加(图 7)^[26]. 利用在成分梯度上进行微区测量的系统性来从实验中发现这些异常行为是非常重要的, 将其与理论分析相结合可以帮助解释有序、磁性转变、点缺陷等行为. 再利用 FIB 提取扩散样品中的特定位置微区/局部样品来进行更详细的机理研究来验证理论的结果. 这样一个集成研究将为建立预测理论和模型带来极大的便利, 如图 9 所示. 实验和理论研究的紧密结合将会带来实质性的材料研究和开发的快速进展.

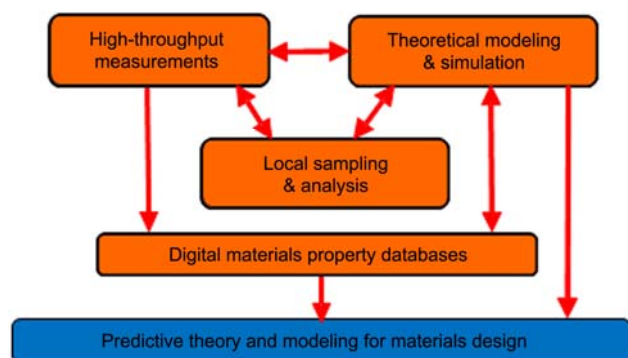


图 9 实验和计算的集成能有效地提供大量的性能数据以验证和改善材料性能预测的理论及模型

9 总结与讨论

高通量实验工具是人类基因组计划取得成功的关键之一. 作为材料创新基础设施的 3 大平台之一, 高通量实验方法也将是材料基因工程成功的关键之一. 这些实验工具不仅能够为材料性能与结构数据库提供数字化数据, 而且还能够验证所用理论与模型的正确性. 此外, 通过系统的高通量实验, 我们可以发现一些异常效应, 这对综合考虑各种效应而改善模型相当重要. 理论模型与实验相结合是加快材料设计最有效的方法. 扩散多元系的方法及相关的微米级分辨率性能测量工具能够极大地加快数据的采集, 同时大大减少需要配制的合金数量.

材料的一些性能如弹性模量可以通过第一原理得到有效且可靠的计算, 在这种情况下, 实验测量的目的将偏重于检测所采用的理论与模型的正确性及发现一些理论模型中可能没有考虑到的异常效应. 材料的其他一些性能(如热导率等), 由于目前还没有可靠有效的计算方法, 因此还需要通过实验测量获取大量的数据, 进而建立/检验数学模型. 总之, 为了建立数字化关系的框架和某些物理性能的数据库, 实验与理论研究相互结合是至关重要的.

我们需要思考的一个有意思却又很重要的问题是, 如果用第一原理的方法可以有效地计算一些物理性能, 那么我们是否还有必要采用 CALPHAD 方法呢? 为了得到一个特定晶体结构在任意成分的精确的物理性能, 在第一性原理计算过程中对所采用的算法有如下要求: (1) 能够预测物理性能达到实际应用所需的精度; (2) 能够处理非线性化合物大量的原子/晶胞, 或者是在维持所计算性能精度/准确性不变的前提下, 能够有效地减少计算的晶胞数量; (3) 考虑/包括前文提到的各种效应(在第一性原理计算后这些效应都应该是“已知的”); (4) 通过包含振动性能的计算在非 0 K 温度下可以进行精确计算. 目前, 第一原理在计算物理性能方面已取得了巨大的进步, 同时随着高速计算机的快速发展, 大部分物理性能都可以通过第一性原理计算获得. 但是, 对于多组元扩散模拟, 我们还不能直接通过第一性原理计算获得所有需要的数据. 就这一点而言, 由于 CALPHAD 方法的有效、快速和准确性, 它在计算物理性能方面还有存在的价值. 第一原理计算与 CALPHAD 方法的结合可能是将来最合理的发展趋势.

用 CALPHAD 方法预测合金成分, 再与性能数据库和模型相结合来设计合金是非常有效的手段. 采用这种集成计算材料工程(ICME)方法, 美国通用电气公司在 4 年时间里成功地开发和使用的高温合金 GTD262. 从提出概念、应用到产品的整个过程没有反复进行成分迭代(一次成功), 也没有在试生产中遇到问题. 在近期的美国国家材料与制造委员会的报告中, 将 GTD262 合金的设计称为 ICME 方法成功例子之一^[56]. 说明高精度、可靠的材料性能数据库与模型的结合在加速新型材料开发过程中有着重要的作用.

实验工具平台的建设还需要继续开发新的微区材料性能测试方法, 并大量采用这些方法来快速建

立材料性能数据库. 同时开发多尺度的材料性能测试方法和材料显微组织及缺陷的快速测量方法^[57], 以满足材料基因组计划中的材料计算和设计的需求. 这些实验工具可提高材料研究与开发的系统性, 从而对于理论模型的改进提出要求和依据. 这些高通量的材料性能测试技术将有可能像扫描电子显微镜一样被广泛使用, 从而带来材料性能测试和研究从宏观到微观、从离散到连续、从分散到系统的变革. 这些新的性能测量工具与扩散多元系或材料芯片技术的结合, 能数量级地提高材料性能测试的效率, 快速建立材料的成分-结构-性能关系, 从而加速新材料的开发和研究, 为建立新的预测成分-相-结构-性能的理论体系提供大量的实验结果和理论验证.

参考文献

- Collins F S, Morgan M, Patrinos A. The human genome project: Lessons from large-scale biology. *Science*, 2003, 300: 286–290
- Zhao J C. A combinatorial approach for structural materials. *Adv Eng Mater*, 2001, 3: 143–147
- Zhao J C. A combinatorial approach for efficient mapping of phase diagrams and properties. *J Mater Res*, 2001, 16: 1565–1578
- Zhao J C. The diffusion-multiple approach to designing alloys. *Annu Rev Mater Sci*, 2005, 35: 51–73
- Zhao J C, Jackson M R, Peluso L A, et al. A diffusion-multiple approach for mapping phase diagrams, hardness, and elastic modulus. *JOM*, 2002, 54: 42–45
- Cahill D G. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance. *Rev Sci Instrum*, 2004, 75: 5119–5123
- Huxtable S, Cahill D G, Fauconner V, et al. Thermal conductivity imaging at micrometer-scale resolution for combinatorial studies of materials. *Nat Mater*, 2004, 3: 298–301
- Zheng X, Cahill D G, Zhao J C. Thermal conductivity imaging of thermal barrier coatings. *Adv Eng Mater*, 2005, 7: 622–626
- Zheng X, Cahill D G, Weaver R, et al. Micron-scale measurements of the coefficient of thermal expansion by time-domain probe beam deflection. *J Appl Phys*, 2008, 104: 073509
- Wei C, Zheng X, Cahill D G, et al. Micron resolution spatially-resolved measurement of heat capacity using dual-frequency time-domain thermoreflectance. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 071301
- Xiang X D, Sun X, Briceño G, et al. A combinatorial approach to materials discovery. *Science*, 1995, 268: 1738–1740
- Kaufman L, Bernstein H. *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*. Oxford, UK: Pergamon Press, 1970
- Saunders N, Miodownik A P. *CALPHAD: A Comprehensive Guide*. Oxford, UK: Pergamon/Elsevier, 1998
- Lukas H L, Fries S G, Sundman B. *Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007
- Kattner U R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *JOM*, 1997, 49: 14–19
- Zhao J C, Zheng X, Cahill D G. High-throughput measurements of materials properties. *JOM*, 2011, 63: 40–44
- Oikawa K, Qin G W, Ikeshoji T, et al. Direct evidence of magnetically induced phase separation in the fcc phase and thermodynamic calculations of phase equilibria of the Co-Cr system. *Acta Mater*, 2002, 50: 2223–2232
- Zhao J C. Reliability of the diffusion-multiple approach for phase diagram mapping. *J Mater Sci*, 2004, 12: 3913–3925
- Shao G, Tsakiroopoulos P. Solidification structures of Ti-Al-Cr alloys. *Intermetallics*, 1999, 7: 579–587
- Jin Z. A study of the range of stability of sigma phase in some ternary systems. *Scand J Metall*, 1981, 10: 279–287
- Zhang Q, Zhao J C. Extracting interdiffusion coefficients from binary diffusion couples using traditional methods and a forward-simulation method. *Intermetallics*, 2013, 34: 132
- Zhao J C, Zheng X, Cahill D G. Thermal conductivity mapping of the Ni-Al system and the beta-NiAl phase in the Ni-Al-Cr system. *Script Mater*, 2012, 66: 935–938
- Terada Y, Ohkubo K, Mohri T, et al. Thermal conductivity in nickel solid solutions. *J Appl Phys*, 1997, 81: 2263–2268

- 24 Terada Y, Ohkubo K, Mohri T, et al. A comparative study of thermal conductivity in alloys and compounds. *Mater Sci Eng A*, 2000, 278: 292–294
- 25 Zhao J C. Combinatorial approaches as effective tools in the study of phase diagrams and composition-structure-property relationships. *Prog Mater Sci*, 2006, 51: 557–631
- 26 Cahill D G, Zheng X, Zhao J C. Spatially resolved measurements of thermal stresses by picosecond time-domain probe beam deflection. *J Therm Stresses*, 2010, 33: 9–14
- 27 Guillaume C E. The anomaly of the nickel-steels. *Proc Phys Soc London*, 1920, 32: 374–404
- 28 Zheng X, Cahill D G, Zhao J C. Effect of MeV ion irradiation on the coefficient of thermal expansion of Fe-Ni Invar alloys: A combinatorial study. *Acta Mater*, 2010, 58: 1236–1241
- 29 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*, 1992, 7: 1564–1583
- 30 Doerner M F, Nix W D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J Mater Res*, 1986, 1: 601–609
- 31 Lee T, Ohmori K, Shin C S, et al. Elastic constants of single-crystal TiN_x (001) (0.67 ≤ *x* ≤ 1.0) determined as a function of *x* by picosecond ultrasonic measurements. *Phys Rev B*, 2005, B71: 144106
- 32 Schmidt A J, Cheaito R, Chiesa M. A frequency-domain thermoreflectance method for the characterization of thermal properties. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 094901
- 33 Takeuchi I, Yang W, Chang K S, et al. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in Mg_xZn_{1-x}O composition spreads. *J Appl Phys*, 2003, 94: 7336–7340
- 34 Fukumura T, Ohtani M, Kawasaki M, et al. Rapid construction of a phase diagram of doped Mott insulators with a composition-spread approach. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3426–3428
- 35 Wei T, Xiang X D, Wallace-Freedman W G, et al. Scanning tip microwave near-field microscope. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 3506–3508
- 36 Gao C, Wei T, Duewer F, et al. High spatial resolution quantitative microwave impedance microscopy by a scanning tip microwave near-field microscope. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1872–1874
- 37 Boggild P, Grey F, Hassenkam T, et al. Direct measurement of the microscale conjugated polymer monolayers. *Adv Mater*, 2000, 12: 947–949
- 38 Chung S Y, Chiang Y M. Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO₄. *Electrochem Solid State Lett*, 2003, 6: A278–A281
- 39 Uchic M D, Dimiduk D M, Florando J N, et al. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*, 2004, 305: 986–989
- 40 Uchic M D, Dimiduk D M. A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing. *Mater Sci Eng A*, 2005, 400-401: 268–278
- 41 DeHoff R T. Quantitative serial sectioning analysis: Preview. *J Microsc*, 1983, 131: 259–263
- 42 Uchic M D, Groeber M A, Dimiduk D M, et al. 3D microstructural characterization of nickel superalloys via serial-sectioning using a dual beam FIB-SEM. *Scripta Mater*, 2006, 55: 23–28
- 43 Echlin M P, Mottura A, Torbet C J, et al. A new TriBeam system for three-dimensional multimodal materials analysis. *Rev Sci Instrum*, 2012, 83: 023701
- 44 Dingley D J, Randle V. Microtexture determination by electron back-scatter diffraction. *J Mater Sci*, 1992, 27: 4545–4566
- 45 Schwartz A J, Kumar M, Adams B L, et al. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. New York: Kluwer Academic/Plenum, 2000
- 46 Miao J, Pollock T M, Jones J W. Microstructural extremes and the transition from fatigue crack initiation to small crack growth in a polycrystalline nickel-base superalloy. *Acta Mater*, 2012, 60: 2840–2854
- 47 Zurob H S, Hutchinson C R, Brechet Y, et al. Kinetic transitions during non-partitioned ferrite growth in Fe-C-X alloys. *Acta Mater*, 2009, 57: 2781–2792
- 48 Hutchinson C R, Fuchsmann A, Zurob H S, et al. A novel experimental approach to identifying kinetic transitions in solid state phase transformations. *Scripta Mater*, 2004, 50: 285–289
- 49 Jandeleit B, Schaefer D J, Powers T S, et al. Combinatorial materials science and catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2494–2532
- 50 Fukumura T, Yamada Y, Toyosaki H, et al. Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. *Appl Surf Sci*, 2004, 223: 62–67
- 51 Koinuma H, Takeuchi I. Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials. *Nat Mater*, 2004, 3: 429–438
- 52 Maier W F, Stowe K, Sieg S. Combinatorial and high-throughput materials science. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6016–6067
- 53 Xiang X D. Combinatorial materials synthesis and screening: An integrated materials chip approach to discovery and optimization of functional materials. *Annu Rev Mater Sci*, 1999, 29: 149–171
- 54 Potyrailo R A, Mirsky V M. Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: The first ten years. *Chem Rev*, 2008, 108: 770–813
- 55 Amis E J, Xiang X D, Zhao J C. Combinatorial materials science: What's new since Edison. *MRS Bull*, 2002, 27: 295–300
- 56 National Research Council. *Application of Lightweighting Technology in Military Aircraft, Vessels and Vehicles*. Washington DC: The National Academies Press, 2011. 118–119
- 57 Robertson I M, Schuh C A, Vetrano J S, et al. Towards an integrated materials characterization toolbox. *J Mater Res*, 2011, 26: 1341–1383