

Al-Mg-Si 合金 GP 区及 β 相界面电子结构分析*

Analysis of Interface Electron Structures of GP Zones and β Phase in Al-Mg-Si Alloy

王庆松^{1,2}, 崔雪鸿², 王玉玲², 侯贤华²

WANG Qing-song^{1,2}, CUI Xue-hong², WANG Yu-ling², HOU Xian-hua²

(1. 安徽工程科技学院应用数理系, 安徽芜湖 241000; 2. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(1. Applied Mathematics and Physics Department, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui, 241000, China; 2. College of Physical Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:运用 EET 理论对 Al-Mg-Si 合金 GP 区(L_{10} 型,下同)、 β 相(Mg_2Si)与基体的界面电子结构进行计算,着重从界面电子角度反映时效过程中 GP 区、 β 相与基体的界面结合性质、界面原子状态变化及界面对合金有关力学性能的影响,并分析原子状态变化的原因。结果表明:Al-Mg-Si 合金 GP 区与基体界面电子密度在一级近似下连续,GP 区粒子易于长大,而 β 相不连续,抑制了 β 相再结晶晶粒的长大,但它在高应力下呈现连续,从而提高合金变形抗力。当界面最稳定时,GP 区与基体界面的结合强于 β 相与基体界面的结合,当界面处于非稳定的临界状态时,与最稳定状态相比,GP 区与基体界面结合能力下降,而 β 相升高。最稳定状态下的界面与体内各原子杂阶相比,GP 区界面各类原子杂化能级总体上升, β 相界面各类原子状态没有变化;当基体界面电子密度由最小值过渡到最大值时,GP 区与 β 相中 Si 原子的杂阶均降低;GP 区界面处基体 Al 原子的杂阶不变,但 β 相界面处基体 Al 原子的杂阶上升。

关键词: Al-Mg-Si 合金 GP 区 β 相 界面电子结构

中图分类号: TG111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2006)03-0207-05

Abstract: The electron structures of the interface between GP zone with L_{10} structure (the same in later) and the matrix and the interface between β phase and the matrix in Al-Mg-Si alloy were calculated using the Empirical Electronic Theory in solid and molecules (EET). The interaction properties of the interface between GP zone and the matrix and the interface between β phase and the matrix, the changes of states of interface atoms, the effects of interfaces on mechanical properties during aging and the reason of atomic states change were analyzed based on interface electronic theory. The results suggest that the electron density of the interface between GP zone and the matrix is coherent under the first order approximation, thus particles of GP zone are prone to growing, while β phase is not coherent, which will restrain recrystallization particles of β phase from growing, however β phase is coherent to enhance resistance to deformation of the alloy under high stress. The interaction of the interface between GP zone and the matrix is stronger than the interaction of β phase and the matrix when the interface is in the steadiest state. When the interface is in the critical metastable state, the bond ability of GP zone and the matrix will decline, however the bond ability of β phase and the matrix will increase comparing with the steadiest state. The atomic hybridizations of GP zone interface increase and the atomic hybridization of β phase interface stayed unchanged comparing with atomic hybridization of the matrix in the steadiest state. When

the electron densities of the matrix change from the smallest to the largest, both Si atom hybridization of GP zone and β phase decrease, the hybridizations of Al atoms in GP zone interface won't change, but the hybridizations of Al atoms in β phase interface will increase.

Key words: Al-Mg-Si alloy, GP zones, β phase, interface electron structures

收稿日期: 2005-07-05

修回日期: 2005-08-22

作者简介: 王庆松(1981-), 男, 安徽芜湖人, 硕士生, 主要从事材料微结构与性能研究。

* 国家自然科学基金项目(50061001), 广西科学基金项目(桂科基 0342004-1)和广西“十百千人才工程”项目(2001207)联合资助。

Al-Mg-Si 合金属于热处理可强化合金,广泛应用于建筑、交通运输和结构材料领域^[1]。Al 中添加少量的含量不同的 Mg 和 Si,基本不改变合金时效过程的沉淀序列及析出相,即在一定时效条件下从过饱和固溶体中依次析出 GP 区、 β' 、 β' 、 β 相^[2~4]。最近的研究表明,Al-Mg-Si 合金 GP 区随 Mg、Si 原子含量百分比不同而形成两种不同的形态与结构^[5~8],当 Mg/Si < 1 时,GP 区为 AlMg_4Si_6 ,呈针状,其晶胞结构非常复杂;而当 Mg/Si > 1 时,GP 区为 MgSi,呈细片状,其晶胞结构为 L_{10} 型;这两类 GP 区均在人工时效初期或自然时效时大量细小弥散地析出,成为合金欠时效状态下的主要强化相^[9]。然而,目前对它们的研究主要集中在实验与工艺条件上^[1,9]。从原子成键的电子层次揭示 GP 区对合金时效强化作用及其机理的原因尚未见报道,从这一角度对相对 β 合金作用的报道也极少^[10]。另外,从它们与基体之间界面电子结构的角揭示其与基体的界面结合性质、界面原子状态变化及界面对合金有关力学性能的影响也没有报道。本文运用 EET 理论^[11]对 Al-Mg-Si 合金 GP 区、 β 相的原子成键价电子与界面电子结构进行计算,着重从界面电子角度反映时效过程中 GP 区、 β 相与基体的界面结合性质、界面原子状态变化及界面对合金有关力学性能的影响,并进一步分析原子状态变化的原因。

1 晶胞结构和计算方法

1.1 晶胞结构

纯 Al 晶胞为面心立方晶体结构(见图 1),空间群为 $O_h^5/\text{Fm}3\text{m}$ (No. 225),晶格常数 $a = 0.40496\text{nm}$ ^[12]。对于 Mg、Si 原子百分含量大于 1 情况下的 Al-Mg-Si 合金,经淬火后,Mg、Si 原子通过基体空位等缺陷扩散,在基体 $\{100\}$ 面上沿 $\langle 001 \rangle$ 的某一方面交替排列,均匀地析出与基体完全共格的细小片状 GP 区,在厚度上是单层的,宽约 2.5nm,长小于 30nm,其原子排列模型见文献^[8],晶胞结构如图 2 所示,这种 L_{10} 型 GP 区晶胞的晶格常数由实验及第一原理修正给出 $a = 0.408\text{nm}$, $c = 0.395\text{nm}$ ^[6,8]。 β 相是在 β' 母体界面上成核,并靠消耗 β' 而成长,在基体 $\{100\}$ 上析出,呈圆片或立方状,尺寸为 $10 \sim 20\mu\text{m}$, CaF_2 型结构,空间群为 $O_h^5/\text{Fm}3\text{m}$ (No. 225),晶胞结构如图 3 所示,晶胞的晶格常数 $a = 0.639\text{nm}$ ^[4]。

1.2 计算方法

1.2.1 空间价电子结构计算

按照 EET 理论^[11],原子的共价电子是分布在连

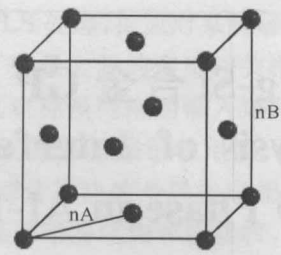


图 1 Al 晶胞结构

Fig. 1 Al cell

●: Al atom

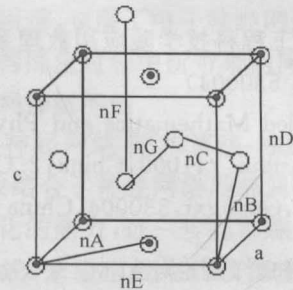


图 2 GP 区晶胞结构

Fig. 2 GP zones cell

●: Mg atom; ○: Si atom

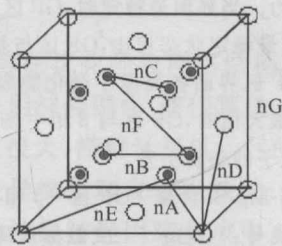


图 3 β 相晶胞结构

Fig. 3 β phase cell

●: Mg atom; ○: Si atom

接最近邻、次近邻,以及 α 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_a) 由键距公式:

$$D(n_a) = R_A + R_B - \beta \lg n_a \quad (1)$$

表示,(1) 式中, R 是单键半径, β 按文献^[13] 中的取值选取,晶胞内的共价电子数可以写成:

$$k_1 n_c^A + k_2 n_c^B = \sum_a I_a n_a \quad (2)$$

式中 k_1 、 k_2 分别为晶胞中 A、B 原子的个数, n_c^A 、 n_c^B 分别为 A、B 原子的共价电子数。 I_a 为 n_a 键级的等同键数,各等同键数的选取可依照文献^[11, 14 ~ 16] 的作法来确定。由于各晶胞的结构和晶格常数已确定,因此,运用键距差(BLD)方法^[13] 建立 n_A 及 $|\Delta D_{na}|$ 方程,参见文献^[11, 14 ~ 16] 的求解步骤,联立(1) 式和(2) 式逐个计算各晶胞中原子的价电子结构。

1.2.2 界面电子结构计算

根据界面电子结构理论^[13],相界面的电子结构除指相界两侧平面上的键络及键络上的电子分布外,

还有相界两侧相平面上的平均共价电子密度 $\rho_{(hkl)}^A$, $\rho_{(uvw)}^M$, 电子密度的差值 Dr 和使电子密度保持连续的原子状态组数 σ 。其中, $\rho_{(hkl)}^A$, $\rho_{(uvw)}^M$ 及 Dr 的计算公式为:

$$\rho_{(hkl)}^A = \sum n_c^{(hkl)} / S_{(hkl)}; \quad (3)$$

$$\rho_{(uvw)}^M = \sum n_c^{uvw} / S_{(uvw)}; \quad (4)$$

$$Dr = 2 |r_{(hkl)}^A - r_{(uvw)}^M| 100\% / r_{(hkl)}^A r_{(uvw)}^M. \quad (5)$$

(3)~(5) 式中, $\sum n_c^{(hkl)}$ 为 (hkl) 面上分布的共价电子对数, $\sum n_c^{(hkl)} = \sum n_a I_a$, $I_a = I_M I_S I_K$, 这里, I_M 表示一个晶面上的参考原子数目, I_S 表示对晶面上的某一参考原子来说所形成的键的等效数目, I_K 的意义与文献[11]中相应 I_K 的含义相同, n_a 对应于(1)式中计算的 n_a ; $S_{(hkl)}$ 表示 (hkl) 晶面的面积, 由晶格常数可以计算。按照文献[13], σ 为 $Dr < 10\%$ 时的原子状态组数, σ' 为 $Dr > 10\%$ 时的原子状态组数, 根据计算 Dr 值, 可以容易确定 σ 及 σ' 值。

L_{10} 型 GP 区与 Al 基体的位相关系^[8] 为: $(100)_{GP} // (100)_{Al}$; β 相与 Al 基体的位相关系^[17] 为: $(001)_{\beta} // (001)_{Al}$ 。由于位相关系明确, 因而它们与 Al 基体的界面电子结构可以由以上公式计算出来。

2 结果与分析

Al、GP 区、 β 相最强共价键见表 1, GP 区、 β 相、与基体 $\Delta\rho$ 取最大值和最小值的界面电子结果分别见表 2 和表 3。

表 1 Al、GP 区、 β 相最强共价键

Table 1 Strongest covalence bonds of Al、GP zones and β phase

结构单元 Cell structure	原子杂化状态 Hybridization states of atoms			最强共价键 The strongest covalence bond	n_A	ΔD_{n_a} (nm)
	σ_{Al}	σ_{Mg}	σ_{Si}			
Al	4	/	/	Al-Al	0.208 57	0.000 02
GP 区(MgSi) GP zone(MgSi)	/	3	5	Mg-Mg	0.261 55	0.000 56
相(Mg ₂ Si) Phase(Mg ₂ Si)	/	3	4	Mg-Si	0.324 65	0.004 58

表 2 GP 区、 β 相与基体 $\Delta\rho$ 取最小值时的界面电子结构

Table 2 Interface electron structures between GP zones、 β and Al matrix in the condition of minimum for $\Delta\rho$

界面 The interface		结构单元 Cell structure	杂阶 Hybridization States of atoms	A/M 界面的界面结合因子 Interface combining factor of A/M interface			
A 单元 A cell	M 单元 M cell			ρ (nm ⁻²)	σ	σ'	$\Delta\rho_{min}$ (%)
Al	GP 区 GP zone	A	Al:5	11.901 60	5	2.59	
		M	Mg:4;Si:4	12.213 79			
Al	β 相 β phase	A	Al:4	10.392 23	0	12	142.68
		M	Mg:3;Si:4	1.738 32			

表 3 GP 区、 β 相与基体 $\Delta\rho$ 取最大值时的界面电子结构

Table 3 Interface electron structures between GP zones、 β and Al matrix in the condition of maximum for $\Delta\rho$

界面 The interface		结构单元 Cell structure	杂阶 Hybridization states of atoms	A/M 界面的界面结合因子 Interface combining factor of A/M interface			
A 单元 A cell	M 单元 M cell			ρ (nm ⁻²)	σ	σ'	$\Delta\rho_{max}$ (%)
Al	GP 区 GP zone	A	Al:5	11.901 60	7	5	24.01
		M	Mg:4;Si:3	9.350 11			
Al	β 相 β Phase	A	Al:5	11.901 60	0	12	161.24
		M	Mg:3;Si:1	1.276 87			

Al-Mg-Si 合金时效过程中, 强度硬度的提升开始于 GP 区的产生^[18], 于 β' 相的析出达到时效峰值^[6], 而 β 相的析出则导致过时效现象。由文献[14~16, 19]可知, 析出相的价电子结构(如最强键的共价电子对数或键能)与其对合金时效强化硬化作用有着直接的内在联系, 但另一方面, 析出相与基体界面电子结构的变化也将直接导致合金性能的改变^[13]。由界面电子结构理论知, 相界面处电子密度 β 愈高, 界面结合愈强。相界面处的电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小, 界面上的电子密度连续性愈好, 界面内应力也愈小; 反之, 界面内应力愈大。因此, 表 2 对应于材料处于无外应力时界面最稳定的状态, 而表 3 对应于材料处于固态相变或在较大外应力下宏观断裂等界面非稳定的临界状态。

2.1 界面结合性质

当界面最稳定时, $\Delta\rho$ 处于最小值, 如表 2 所示。对于 GP 区, 界面电子密度差 $\Delta\rho_{min}$ 2.59%, $\sigma=7$, 表明 GP 区与基体界面电子密度在较低的应力(一级近似 $\Delta\rho < 10\%$) 下即可连续, 故 GP 区粒子易于长大, 这与实际相符^[8]。对于 β 相, $\sigma=0$, 表明基体与 β 相界面电子密度在一级近似下不连续, 且界面处的内应力很大, 由于晶粒的长大伴随着界面的迁移, 即需要电子密度连续^[13], 故这种不连续界面及较大的内应力抑制了 β 相再结晶晶粒的长大, 使 β 相晶粒得到细化, 从而使合金在过时效状态下具有良好的强韧性^[17]。而 $\Delta\rho_{min}=142.68\%$ 时, $\sigma'=12$, 表明界面电子密度在高级别的应力下又呈现连续, 即高应力下界面仍可稳定, 故合金在较高外应力下发生形变时, 其与基体界面电子密度连续性不易遭到破坏, 使合金在过时效状态下具有显著的形变强化效果^[9]。当材料发生固态相变或宏观断裂时, 界面处于非稳定的临界状态, 此时 $\Delta\rho$ 处于最大值, 如表 3 所示, GP 区的界面电子密度差 $\Delta\rho_{max}=24.01\%$, 而 β 相 $\Delta\rho_{max}=161.24\%$ 。从固态相变角度来看, GP 区与基体界面遭到彻底破坏时阻力较小, 故易于过渡到新相, 但 β

相与基体界面彻底破坏时阻力很大,故它易于稳定。从外应力角度来看,GP区与基体界面的承受能力远小于 β 相,即在较高应力下原有界面易于破坏,因此,欠时效状态下(GP区为强化相)合金的塑性明显优于过时效状态(β 相为强化相)。由文献[9]知,6063合金($w(\text{Mg})=0.45\%$, $w(\text{Si})=0.41\%$)在欠时效状态下延伸率降为26%,在过时效时降为16%。

另外,当 $\Delta\rho$ 处于最小值时,在GP区界面处,基体Al的电子密度 $\rho=11.90160\text{nm}^{-2}$,GP区电子密度 $\rho=12.21379\text{nm}^{-2}$,而在 β 相界面处,基体电子密度 $\rho=10.39223\text{nm}^{-2}$,相电子密度 $\rho=1.73832\text{nm}^{-2}$,因而,在界面最稳定状态下,GP区与基体界面的结合较 β 相强。另一方面,我们可以比较 $\Delta\rho$ 处于最小值与最大值时界面的结合情况。由表2与表3比较可知,对于GP区界面处,基体Al的电子密度均为 11.90160nm^{-2} ,而GP区的电子密度由 12.21379nm^{-2} 下降至 9.35011nm^{-2} ,这表明,当GP区与基体之间的内应力增加时,其界面结合能力下降,这可能是合金在欠时效状态下变形抗力较低^[9]的内在原因;对于 β 相界面处,基体Al的电子密度由 10.39223nm^{-2} 增加至 11.90160nm^{-2} , β 相的电子密度由 1.73832nm^{-2} 下降至 1.27687nm^{-2} ,但界面平均电子密度增加了,因此,在高应力下, β 相与基体之间结合得更紧,与GP区情况相反,这可能是 β 相可增强合金变形抗力^[10]的一个重要原因。

2.2 原子杂阶变化

Al-Mg-Si合金L₁₀型GP区与Al基体完全共格,在最稳定界面状态下,与基体电子密度差只有2.59%,且由文献[6,9,20,21]分析可知,它与Al-Zn、Al-Ag合金的GP区相似^[20],造成的应力场完全可以忽略,这使得GP区与基体界面结合较强,而这种界面的紧密结合是靠界面两侧基体与GP区内部原子杂化能级的改变来实现的。由表1(体内价电子结构)与表2比较可知,基体A原子由4阶上升到5阶,GP区中Mg原子由3阶上升到4阶,Si原子虽然由5阶下降到4阶,但各原子杂化能级总体上升了,这可能是界面的完全共格性造成的,也正是这种变化,使得完全共格的界面结合得很紧密。对于 β 相界面,在最稳定状态下,由表1与表2可知,体内与界面处各类原子的杂阶均没有明显变化,这可能是非共格界面各相独立性造成的。

另外,我们可以比较 $\Delta\rho$ 由最小值过渡到最大值时界面处各类原子杂阶的变化情况。由表2与表3比较可知,GP区、 β 相中Si原子的杂阶均降低,而Mg原子的杂阶没有变化,它们通过这种原子杂阶的降

低,即对应于原子能量的降低,可能是力求增强高应力下界面稳定性的缘故,而Si原子杂化能级降低,可能是其共价半径最小,使得它更易于在界面处通过杂阶变动来调节界面稳定性。然而,在GP区的界面处,基体Al的原子杂阶没有变化,而在相的界面处,基体Al的原子杂阶由4阶上升到5阶。这可能是它们与基体位错不同的作用机制造成的。对于共格的GP区,在一定外应力下,位错即可切过GP区,位错应力场没有积累在GP区周围,故对界面处的基体没有明显影响,因而基体原子的杂阶没有明显变化;而对于非共格的 β 相,在一定外应力下,位错只能在其粒子附近形成位错环,使得周围基体应力场增大,从而使界面处基体原子的能量升高,导致基体原子杂阶上升。另外,这种结果也反映了固态相变的难易程度:GP区长大于过渡到新相时只需改变其本身原子的状态,不需改变整个界面处基体的原子状态,故相变阻力较小;而 β 相长大与过渡时,不仅需要改变本身原子的状态,还需要改变整个界面处基体的原子状态,故相变阻力大,因而它比较稳定。

3 结论

(1)GP区与基体界面电子密度在一级近似下连续,故GP区粒子易于长大,而 β 相不连续,抑制了 β 相再结晶晶粒的长大,但它在高应力下呈现连续,从而提高了合金变形抗力。

(2)通过GP区及 β 相与基体界面电子密度差的最大值,可以比较它们的稳定性及合金相应时效状态下的塑性。

(3)当界面最稳定时,GP区与基体界面的结合强于 β 相与基体界面的结合。当界面处于非稳定的临界状态时,与最稳定状态相比,GP区与基体界面结合能力下降,而 β 相升高,这可以解释合金相应状态下变形性能的差别。

(4)最稳定状态下的界面与体内各原子杂阶相比,GP区界面各类原子杂化能级总体上升,而 β 相界面各类原子状态没有变化,这可能是共格与非共格界面的内在反映。

(5)当 $\Delta\rho$ 由最小值过渡到最大值时,GP区与 β 相中Si原子的杂阶均降低,可能是力求增强高应力下界面稳定性的缘故。GP区界面处基体Al原子的杂阶不变,但 β 相界面处基体Al原子的杂阶上升,这可能是基体位错与溶质不同的交互作用机理引起的。

参考文献:

[1] 刘静安. 热加工工艺对Al-Mg-Si系合金型材性能的影响

- 响[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(2): 1-5.
- [2] EDWARDS G A, STILLER K, DUNLOP G L, et al. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Mater*, 1998, 46(11): 3893-3901.
- [3] ANDERS G F, RAGNVALD H. Bonding in MgSi and Al-Mg-Si compounds relevant to Al-Mg-Si alloys [J]. *Physical Review*, 2003, B67: 224106-224117.
- [4] DERLET P M, ANDERSEN S J, MARIOARA C D, et al. A first-principles study of the γ -phase in Al-Mg-Si alloys[J]. *Journal of Physics: Condense Matter*, 2002, 14: 4011-4024.
- [5] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, Frøseth A, et al. Crystal structure of the orthorhombic U₂-Al₄Mg₄Si₄ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the α and β phases[J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, A390: 127-138.
- [6] RAVI C, WOLVERTON C. First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(Cu) precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4213-4227.
- [7] MARIOARA C D, ANDERSEN S J, JANSEN J, et al. Atomic model for GP-zones in A6082 Al-Mg-Si system [J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 321-328.
- [8] MSTSUDA K, GAMADA H, FUJII K, et al. High-resolution electron microscopy on the structure of GP zones in an Al-1.6% Mg₂Si alloy [J]. *Metal Mater Trans*, 1998, 29A: 1161-1167.
- [9] 王莉, 蒋大鸣. 时效对 6063 铝合金力学性能及阻尼特性的影响[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(12): 35-37.
- [10] 高英俊, 李云雯, 王太成, 等. Al-Mg-Si 合金强化作用的键分析[J]. 轻金属, 2005, 2: 55-57.
- [11] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 29-73.
- [12] 科瓦索夫 ФН, 弗里德良捷尔 ИН. 工业铝合金[M]. 韩秉诚, 蒋香泉, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 50-64.
- [13] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 30-184.
- [14] GAO YINGJUN, HUANG CHUANGGAO, et al. Atomic bonding and properties of Al-Mg-Sc alloy[J]. *Materials Trans*, 2005, 46(6): 1123-1127.
- [15] GAO YINGJUN. Electron structure and interface energy of GP Zone in Al-Zn alloy[J]. *Mater Sci Forum*, 2005, 475-479: 3131-3135.
- [16] GAO YINGJUN. Atomic bonding and properties of Al-Mg-Zr-Sc alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2004, 14(5): 922-927.
- [17] ZHANG J, FAN Z, WANG Y Q, et al. Microstructural development of Al-15wt%Mg₂Si in situ composite with mischmetal addition[J]. *Mater Sci & Eng*, 2000, A281: 109-116.
- [18] 蒙多尔福 L F. 铝合金的组织与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 504-514.
- [19] 刘伟东, 刘志林, 屈华, 等. 高合金化钛合金拉伸延性的价电子理论分析[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1037-1041.
- [20] 波特 D A, 伊斯特林 K E. 金属和合金中的相变[M]. 李长海, 余永宁, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 143-188.
- [21] 赖祖涵. 金属的晶体缺陷与力学性质[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 217-242.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 206 页 Continue from page 206)

- [6] 金龙, 况雪源, 黄海洪, 等. 神经网络预报模型过拟和研究[J]. 气象学报, 2004, 62(1): 62-69.
- [7] HANSEN L K, SALAMON P. Neural network ensembles [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1990, 12(10): 993-1001.
- [8] SOLLICH P, KROGH A. Learning with Ensembles: How Over-fitting can be useful[C]//Touretzky D S, Mozer M C, Hasselmo M E. *Advances in Neural Information Processing Systems 8*. MA: the MIT Press, 1996: 190-196.
- [9] 周志华, 陈世福. 神经网络集成[J]. 计算机学报, 2002, 25(1): 1-8.
- [10] GUTTA S, WECHSLER H. Face recognition using hybrid classifier systems: Proceedings of the ICNN 1996-IEEE International conference network [C]. Washington DC, 1996: 1017-1022.
- [11] MAO J. A case study on bagging boosting and basic ensembles of neural networks for OCR: Proceedings of the IJCNN 1998-IEEE International Joint conference on neural networks[C]. Anchorage, Alaska, 1998, 3: 1828-1833.
- [12] SOLLICH P, INTRATOR N. Classification of seismic signals by integrating ensembles of neural networks[J]. *IEEE Transactions Signal Processing*, 1998, 46(5): 1194-1021.
- [13] LI NING, ZHOU HUAJIE, LING JINJIANG, et al. Spiculated lesion detection in digital mammogram based on Artificial Neural Network Ensemble: Advances in Neural Networks ISNN[C]. Springer Press, 2005(III): 790-795.
- [14] GALLANT P J, AITKEN J M. Genetic Algorithm Design of complexity-controlled time-series predictors: Proceedings of the 2003 IEEE XIII Workshop on Neural Networks for Signal Processing [C]. Toulouse, 2003: 569-574.
- [15] TIAN L, NOORE A. Evolutionary neural network modeling for software cumulative failure time prediction [J]. *Reliability Engineering and System Safety*, 2005, 87: 45-51.
- [16] VAUTARD R. SSA: A toolkit for noisy chaotic signals [J]. *Physical D*, 1992, 58: 95-126.
- [17] 魏凤英, 曹鸿兴. 长期预测的数学模型及应用[M]. 北京: 气象出版社, 1990.
- [18] 王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

(责任编辑: 邓大玉 凌汉恩)