



浙江省高等教育重点建设教材

CAILIAO KEXUE YU GONGCHENG JICHU
SHIYAN ZHIDAOSHU

材料科学与工程 基础实验指导书

◆ 刘 芙 张升才 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社



浙江省高等教育重点建设教材

材料科学与工程基础实验指导书

刘 芙 张升才 主编

 ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

内容简介

本书是根据材料科学与工程专业教学计划,为加强专业实验课程教学环节,配合开设的“材料科学基础实验”课程编写的实验指导书。本书侧重于多种材料分析测试技术的原理及应用,学生通过本课程的学习,可以巩固和深化课堂教学学到的知识,同时加强材料科学基本实验技能的训练。在常规的验证性实验的基础上,本书还引入了材料的性能测试和分析实验,并进一步设置了新型材料制备实验,这不仅能使学生建立材料科学与工程的完整知识体系,还有助于培养学生的创新意识和创新能力。同时本书涵盖的实验既包括必修型实验,还包括选修型实验,教师可根据实际情况灵活应用,设计创新实验教学模式。本书可供高等院校从事材料科学、材料加工以及制造工程等方面的科研、教学及应用开发的师生、科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学与工程基础实验指导书 / 刘芙,张升才主编.
—杭州:浙江大学出版社,2011.8
ISBN 978-7-308-08983-8

I. ①材… II. ①刘… ②张… III. ①材料科学—实
验—高等学样—教学参考资料 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011)第 159417 号

材料科学与工程基础实验指导书

刘 芙 张升才 主编

责任编辑 张 真
封面设计 刘依群
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排 版 杭州好友排版工作室
印 刷 杭州日报报业集团盛元印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 10.75
字 数 262 千
版 次 2011 年 8 月第 1 版 2011 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-308-08983-8
定 价 25.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591

序 言

物质的宏观特性决定于其微观组织结构,随着科学技术的发展,人们对微观世界的了解越来越深入,越来越多的新的测试方法问世,有力地促进了材料科学的发展和研究水平的深化,因此了解并学会应用这些材料现代分析技术,对于材料专业的学生是十分重要的。

浙江大学材料科学与工程学系共有金属材料实验室、无机非金属材料实验室、材料物理及微结构实验室、电子显微镜室和 X 射线衍射分析室等几个教学实验分室,上述各个实验分室以前独立开设与之相关的实验课程,直至 2003 年才将各分室所开实验课整合为材料科学与工程基础实验课程,整合后成为“材料科学基础实验(I)”和“材料科学基础实验(II)”,共 112 学时,涵盖了材料制备、组织结构表征、材料力学性能和物理性能测试等内容。材料科学与工程基础实验课程不仅是材料大类学生培养的一个重要实践性环节,对深刻理解掌握材料科学基础理论和前沿专业知识有重大帮助,而且通过该实验课程学习,对培养学生一丝不苟的工作作风和实事求是的工作态度具有重要意义,在培养学生的“知识、能力、素质”教育方面起着重要的作用。

本书是根据浙江大学材料科学与工程学系多年来开设的与材料科学有关的实验部分的内容编写的。主要包括材料金相和岩相分析、电子显微镜分析和 X 射线衍射分析等几种材料结构分析技术;材料的力学性能以及光、电、热、磁等材料性能的测试技术;金属、无机、半导体等几种材料的制备方法;以及实验数据的处理和实验报告的编写等几方面。通过对《材料科学基础实验》的学习和实践,使学生初步掌握多种现代分析技术的基本原理,仪器的主要结构,各种实验方法,每种仪器的功能和应用范围,使学生了解并能正确选用分析技术和仪器,以获得必要的信息。

本书可作为大专院校材料科学与工程专业本科生及研究生材料科学实验的指导用书,也可供科研单位及生产部门有关人员作为参考。

本书第二章由张升才、程逵及朱永花老师编写,第三章由樊先平及乔旭生老师编写,第四章由朱铁军老师编写,第五章由张开老师编写,第六章由蒋年平及刘芙老师编写,第七章由史灵杭老师编写,第八章由刘芙老师编写,第九章由刘小强老师编写,第十章由邬震泰、郭兴忠及程继鹏老师编写。浙江大学材料与工程学系材料科学与工程教学实验中心刘芙、张升才负责全书主编,限于编者水平,错误与不当之处在所难免,敬请读者指正。

编 者

2009 年 12 月

目 录

第一章 实验误差与数据处理	1
第二章 材料微观组织分析	19
实验 1 金相试样的制备	19
实验 2 金相分析	28
实验 3 材料显微硬度测试	39
实验 4 无机材料偏光显微镜显微结构特征初识	40
实验 5 玻璃材料中结石的形态特征	43
第三章 材料的光学性能	48
第四章 材料的电学性能	55
第五章 材料的力学性能	60
实验 1 45 钢(淬火、低温回火态)的静拉伸试验	60
实验 2 改性陶瓷的压缩、弯曲试验	65
实验 3 材料的硬度试验	68
实验 4 20Cr 钢(淬火、低温回火态)的冲击试验	73
第六章 X 射线衍射	75
实验 1 物相定性分析	75
实验 2 物相定量分析	84
第七章 材料的热学性能	88
实验 1 无机材料导热系数测定	88
实验 2 差热分析	92
实验 3 热重分析	99
实验 4 膨胀分析	108

第八章 电子显微镜·····	116
实验 1 透射电镜复型样品的制备 ·····	116
实验 2 透射电镜薄膜样品制备 ·····	120
实验 3 透射电镜结构及薄膜样品观察 ·····	126
实验 4 透射电镜电子衍射 ·····	132
实验 5 透射电镜样品衍衬像及高分辨像观察(选做) ·····	135
实验 6 扫描电镜结构、原理及应用 ·····	139
实验 7 电子探针结构、原理及应用 ·····	144
第九章 材料的磁学性能·····	148
第十章 材料科学与工程综合实验·····	152
实验 1 真空感应悬浮熔炼实验 ·····	152
实验 2 玻璃熔制实验 ·····	156
实验 3 酒精热法和超声波辐射法合成 ZnO 纳米晶 ·····	158
第十一章 实验报告的编写方法·····	160

第一章 实验误差与数据处理

在科学研究中,经常需要对材料的某些物理量(如密度、表面积、硬度、强度等)进行测量,并对测量数值进行分析研究,从中获得科学的结论。在材料的生产中,也要对某些工艺参数(如温度、流量、压力等)进行测量,根据所得的测量值,可以间接(或直接)地控制产品的产量与质量。测量数据是否准确、数据处理方法是否科学,直接影响材料的研究与生产。因此,对测量误差与数据处理方法进行研究是十分必要的。

一、测量方法分类

对材料进行测量,就是用一定的工具或设备确定材料的未知物理量。测量的分类方法很多。按被测量量的获得方式,通常将测量方法分为直接测量和间接测量两种。按被测量的状态,可以将测量方法分为动态测量和静态测量等。

1. 直接测量

直接测量,是用一定的工具或设备就可以直接地确定未知量的测量。例如,用直尺测量物体的长度、用天平称量物质的质量、用温度计测量物体的温度等。

2. 间接测量

间接测量,是所测的未知量不仅要由若干个直接测定的数据来确定,而且必须通过某种函数关系式的计算,或者通过图形的计算方能求得测量结果的测量。例如,用膨胀仪测量材料的热膨胀系数 A ,既要测定试体的原始长度 L ,还要测定试体被加热时,对应于温度 T_2 与 T_1 时伸长的长度 ΔL ,再通过公式 $A = A_0 + \Delta L / (T_1 - T_2)$ 来计算出材料的平均线热膨胀系数。在测量材料的色度时,要用测量数据在三色图上标出其位置之后才能计算该材料颜色的主波长和纯度。因此,这两种测量都属于间接测量。

3. 静态测量

静态测量是指在测量过程中被测量是不变的测量。无机非金属材料的测量通常属于这种测量。

4. 动态测量

动态测量也称瞬态测量,是指在测量过程中测量量是变化的测量。

材料的某些性质可以用动态法测量,也可以用静态法测量。例如,材料弹性模量的测定方法就有动态法和静态法两种,其性质的定义和测量数值是不同的,因此,在材料测量方法的选择和性质的解释时应当注意。

二、测量误差及其分类

在一定的环境条件下,材料的某些物理量应当具有一个确定的值。但在实际测量中,要准确测定这个值是十分困难的。因为尽管测量环境条件、测量仪器和测量方法都相同,但由

于测量仪器计量不准,测量方法不完善以及操作人员水平等各种因素的影响,各次各人的测量值之间总有不同程度的偏离,不能完全反映材料物理量的确定值(真值)。测量值 X 与真值 X_0 之间存在的这一差值 Y ,称为测量误差,其关系为:

$$X_0 = X \pm Y \quad (1-1)$$

大量实践表明,一切实验测量结果都具有这种误差。

了解误差基本知识的目的在于分析这些误差产生的原因,以便采取一定的措施,最大限度地加以消除,同时科学地处理测量数据,使测量结果最大限度地反映真值。因此,由各测量值的误差积累,计算出测量结果的精确度,可以鉴定测量结果的可靠程度和测量者的实验水平;根据生产、科研的实际需要,预先定出测量结果的允许误差,可以选择合理的测量方法和适当的仪器设备;规定必要的测量条件,可以保证测量工作的顺利完成。因此,不论是测量操作或数据处理,树立正确的误差概念是很有必要的。

根据误差产生的原因,按照误差的性质,可以把测量误差分为系统误差、过失误差和随机误差。

1. 系统误差

这种误差是人机系统产生的误差,是由一定原因引起的,在相同条件下多次重复测量同一物理量时,使测量结果总是朝一个方向偏离,其绝对值大小和符号保持恒定,或按一定规律变化,因此有时称之为恒定误差。系统误差主要由下列原因引起。

(1)仪器误差 由于测量工具、设备、仪器结构上不完善;电路的安装、布置、调整不得当;仪器刻度不准或刻度的零点发生变动;样品不符合要求等原因所引起的误差。

(2)人为误差 由观察者感官的最小分辨力和某些固有习惯引起的误差。例如,由于观察者感官的最小分辨力不同,在测量玻璃软化点和玻璃内应力消除时,不同人观测就有不同的误差。某些人的固有习惯,例如在读取仪表读数时总是把头偏向一边等,也会引起误差。

(3)外界误差 外界误差也称环境误差,是由于外界环境(如温度、湿度等)的影响而造成的误差。

(4)方法误差 由于测量方法的理论根据有缺点,或引用了近似公式,或实验室的条件达不到理论公式所规定的要求等造成的误差。

(5)试剂误差 在材料的成分分析及某些性质的测定中,有时要用一些试剂,当试剂中含有待测成分或含有干扰杂质时,也会引起测试误差,这种误差称为试剂误差。

一般地说,系统误差的出现是有规律的,其产生原因往往是可知的或可掌握的。只要仔细观察和研究各种系统误差的具体来源,就可设法消除或降低其影响。

2. 随机误差

这类误差是由不能预料、不能控制的原因造成的。例如,实验者对仪器最小分度值的估计,很难每次严格相同;测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,在重复测量时很难每次完全相同,尤其是使用年久的或质量较差的仪器时更为明显。

材料的许多物化性能都与温度有关。在实验测定过程中,温度应控制恒定,但温度恒定有一定的限度,在此限度内总有不规则的变动,导致测量结果发生不规则的变动。此外,测量结果与室温、气压和湿度也有一定的关系。由于上述因素的影响,在完全相同的条件下进行重复测量时,使得测量值或大或小,或正或负,起伏不定。这种误差的出现完全是偶然的,无一定规律性,所以有时称之为偶然误差。

3. 过失误差

过失误差,也叫错误,是一种与事实不符的误差。这种误差是由于实验者粗心,不正确的操作或测量条件突然变化所引起的。例如,仪器放置不稳,受外力冲击;测量时读错数据、记错数据;数据处理时单位搞错、计算出错等。显然,过失误差在实验过程中是不允许的。

三、误差表示方法

为了表示误差,工程上引入了精密度、准确度和精确度的概念。精密度表示测量结果的重演程度,精密度高表示随机误差小;准确度指测量结果的正确性,准确度高表示系统误差小;精确度(又称精度)包含精密度和准确度两者的含义,精确度高表示测量结果既精密又可靠。根据这些概念,误差的表示方法有三种。

1. 极差

极差是测量最大值与最小值之差,即

$$R = X_{\max} - X_{\min} \quad (1-2)$$

式中: R ——极差,表示测量值的分布区间范围;

$X_{\max}$ ——同一物理量的最大测量值;

$X_{\min}$ ——同一物理量的最小测量值。

极差可以粗略地说明数据的离散程度,即可以表征精密度,也可以用来估算标准偏差。

2. 绝对误差

绝对误差是测量值与真值间的差异,即

$$\Delta X_i = X_i - X_0 \quad (1-3)$$

式中: ΔX_i ——绝对误差;

X_i ——第 i 次测量值;

X_0 ——真值。

绝对误差反映测量的准确度,同时含有精密度的意思。

3. 相对误差

相对误差指绝对误差与真值的比值,一般用百分数表示,即

$$\epsilon = \frac{|\Delta X_i|}{X_0} \times 100\% = \frac{|X_i - X_0|}{X_0} \times 100\% \quad (1-4)$$

相对误差 ϵ 既反映测量的准确度,又反映测量的精密度。

绝对误差和相对误差是误差理论的基础,在测量中已广泛应用,但在具体使用时要注意它们之间的差别与使用范围。在某些实验测量及数据处理中,不能单纯从误差的绝对值来衡量数据的精确程度,因为精确度与测量数据本身的大小也很有关系。例如,在称量材料的质量时,如果质量接近 10t,准确到 100kg 就够了,这时的绝对误差虽然是 100kg,但相对误差只有 1%;但是如果称量的量总共不过 10kg,即使准确到 0.5kg 也不能算精确,因为这时的绝对误差虽然是 0.5kg,相对误差却有 5%。经对比可见,后者的绝对误差虽然比前者小 200 倍,相对误差却比前者大 5 倍。相对误差是测量单位所产生的误差,因此,不论是比较各测量值的精度或是评定测量结果的质量,采用相对误差更为合理。

在实验测量中应当注意到,虽然用同一仪表对同一物质进行重复测量时,测量的可重复性越高就越精密,但不能肯定准确度一定高,还要考虑到是否有系统误差存在(如仪表未经

校正等),否则虽然测量很精密也可能不准确。因此,在实验测量中要获得很高的精确度,必须有高的精密度和高的准确度来保证。

四、随机误差及其分布

在测量中,即使系统误差很小和不存在过失误差,对同一个物理量进行重复测量时,所得的测量值也是不同的,这是由于存在随机误差而影响测量结果。当对同一个物理量进行足够多次重复测量并计算出误差之后,以横坐标表示随机误差 δ ,纵坐标表示各随机误差出现的概率,则可得图 1-1 所示的曲线。从曲线可以看出以下几点。

①随机误差分布具有对称性,即绝对值相等的正负误差出现的概率(机会)相等。多次重复测量的算术平均值 $\bar{X}$ 是待测量的最佳代表值。

②曲线形状是两头低,中间高,说明绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多,分布具有单峰性。

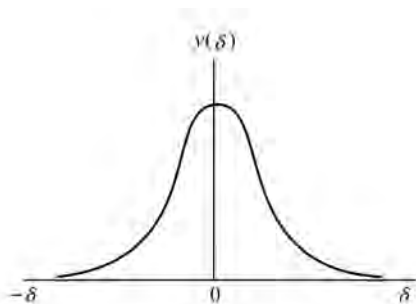


图 1-1 随机误差的正态分布曲线

③绝对值很大的误差出现的概率极小,此为有界性。

这种曲线称为正态分布曲线。从统计学原理可以说明随机误差服从正态分布。1795年,高斯(Gauss)推导出它的函数形式,所以正态分布又称高斯分布。随机误差的概率密度函数形式为:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \quad (1-5)$$

式中: y ——误差 δ 出现的概率密度;

δ ——随机误差, $\delta = X_i - X_0$;

σ ——标准误差(总体的标准差),即

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - X_0)^2} \quad (1-6)$$

由此可见, σ 愈小,则绝对值小的随机误差出现的概率(机会)愈大,误差分布曲线愈尖耸,表现出测量精度愈高。 σ 愈大则情况相反。因此,为了减小随机误差的影响,在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量,以提高测量的精密度或重演性。标准误差表征测量的精度,在许多测量中都采用它作为评价测量精度的标准。

虽然真值 X_0 是客观存在的,但由于任何测定都有误差,一般难以获得真值。在实验测量中,实际测得值都只能是近似值,真值 X_0 是未知的。所以在实际使用中,真值一般是指

载于文献手册上的公认的数值,或用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值。通常用一组测量值的算术平均值 $\bar{X}$ 来代表 X_0 ,使之成为可表示的量。即

$$X_0 \approx \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-7)$$

式中: n ——测量次数。

在实际运算中,我们是用有限个测量值与其算术平均值的偏差来代表随机误差的,在这种情况下,标准误差的计算式应为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (1-8)$$

式(1-8)称为贝塞尔(Bessel)标准差,是一个近似值或近似标准差,有时也称为样本的标准差。由于标准差 σ 在重复测量中的重要性,又可以求得,所以将贝氏标准差称为标准差,代表可以求到的测量精度。近似标准差与测量的次数密切相关,当 n 较小时,它存在明显的误差,这一点在测量中应当注意。

标准误差是一个重要的统计量,但它只考虑绝对偏差的大小,没有考虑测量值大小对测量结果的影响。一般测量量较大的物体时,绝对误差就较大。当考虑相对误差的大小时,通常用变异系数(亦称离散系数)作为统计量。即

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-9)$$

变异系数能较好地代表测量的相对精度,所以将此统计量称为相对标准差。我国的一些国家标准也有要求,在测量报告中除了要提供算术平均值和标准误差外,还应有相对标准偏差值。

五、系统误差的发现与消除

前面已讨论过系统误差可能由仪器误差、装置误差、人为误差、外界误差及方法误差引起,因此要发现系统误差是哪种误差引起的不太容易,而要完全消除系统误差则是更加困难的。

1. 系统误差的检出

在一般情况下,用实验对比法可以发现测量仪器的系统误差的大小并加以校正。实验对比法是用几台仪器对同一试样的同一物理量进行测量,比较其测量结果;或用标准样品、被校准的样品进行测量,检查仪器的工作状况是否正常,然后对被测样品的测量值加以修正。

根据误差理论,误差 $X - X_0$ 是测不到的,能测得的只是剩余误差。剩余误差 u 定义为:

$$u = X_i - \bar{X} \quad (1-10)$$

式中: $\bar{X}$ ——一组测量数据(数列)的算术平均值;

X_i ——任一测量值。

用剩余误差观察法可以检出系统误差。如果剩余误差大体是正负相间,而且无明显变化规律时,则不考虑有系统误差。如果剩余误差有规律地变化时,则可认为有系统误差。

用标准误差也可以判断是否存在系统误差。不存在明显系统误差的判据定义为

$$\overline{M}_i - \overline{M}_j \leq 2 \sqrt{\frac{\sigma^2}{n_i} - \frac{\sigma^2}{n_j}} \quad (1-11)$$

式中： $\overline{M}$ ——被测物理量的算术平均值；

n ——测量次数；

σ ——测量标准差；

i, j ——表示第 i 组和第 j 组测量。

当式中的不等号方向变为相反方向时，表示第 i 和第 j 次的测量结果之间存在系统误差。

2. 系统误差的消除或减少

要完全消除系统误差比较困难，但降低系统误差则是可能的。降低系统误差的首选方法是用标准件校准仪器，做出校正曲线。最好是请计量部门或仪器制造厂家校准仪器。其次是实验时正确地使用仪器，如调准仪器的零点、选择适当的量程、正确地进行操作等。

六、过失误差的发现与消除

过失误差是实验人员疏忽大意所造成的误差，这种误差无规律可循。在实验中是否出现过失误差，可用以下准则进行检测。

1. 拉依达(PaïTa)准则

根据误差理论， $|X - X_0| \leq 3\sigma$ 的概率为 99.7%；反过来说， $|X - X_0| \geq 3\sigma$ 的概率是 0.3%，可能性很小。所以，拉依达准则规定：如果某个观测值的剩余误差 $u_i = X_i - \bar{X}$ 超过 $\pm 3\sigma$ 就有过失误差存在。因此，这个准则又称为 3σ 法则，有时也称极限误差法。

拉依达方法简单，无须查表，当测量次数较多或要求不高时，使用比较方便。

2. 格鲁布斯(Grubbs)准则

在一组测量数据中，按其从小到大的顺序排列，最大项 $X_{\max}$ 和最小项 $X_{\min}$ 最有可能包含过失性，它们是不是可疑数据，可由其剩余误差与临界值进行比较来确定，如果

$$|u| = |X - X_0| > G_0 \hat{\sigma} \quad (1-12)$$

则 X_i 是可疑数据。为此，先要计算出统计量

$$G_{\max} = \frac{|X_{\max} - \bar{X}|}{\hat{\sigma}} \text{ 或 } G_{\min} = \frac{|X_{\min} - \bar{X}|}{\hat{\sigma}} \quad (1-13)$$

在 n 次测量中，若给定显著度 α ，就可从表 1 中查出临界值 $G_{(n, \alpha)}$ 。如果 $G_{\max} \geq G_{(n, \alpha)}$ 或 $G_{\min} \leq G_{(n, \alpha)}$ ，则有过失误差存在。

在我国的一些产品标准或检验标准中，对准则的选择已有规定，数据处理的应按其规定进行操作。

消除过失误差的最好办法是提高测量人员对实验的认识，要细心操作，认真读、记实验数据，实验完成后，要认真检查数据，发现问题及时纠正。

表 1-1 格鲁布斯准则 $G(n, \alpha)$ 数值

$n \backslash \alpha$	0.01	0.05	$n \backslash \alpha$	0.01	0.05
3	1.16	1.15	17	2.78	2.48
4	1.49	1.46	18	2.82	2.50
5	1.75	1.67	19	2.85	2.53
6	1.94	1.82	20	2.88	2.56
7	2.10	1.94	21	2.91	2.58
8	2.22	2.03	22	2.94	2.60
9	2.32	2.11	23	2.96	2.62
10	2.41	2.18	24	2.99	2.64
11	2.48	2.23	25	3.01	2.66
12	2.55	2.28	30	3.10	2.74
13	2.61	2.33	35	3.18	2.91
14	2.66	2.37	40	3.24	2.97
15	2.70	2.41	50	3.34	2.96
16	2.75	2.44	100	3.59	3.17

七、有效效率的修约与运算规则

在实验过程中,任何测量的准确度都是有限的,我们只能以一定的近似值来表示测量结果。因此,测量结果数值计算的准确度就不应该超过测量的准确度,如果任意地将近似值保留过多的位数,反而会歪曲测量结果的真实性。在测量和数字运算中,确定该用几位数字来代表测量值或计算结果,是一件很重要的事情。关于有效数字和计算规则简单介绍如下。

1. 一次读数的有效数字表示法

任何仪器都有一定的读数分辨率。在读数分辨率以下,测量量的数值是不确定的。因此,所有读数都只需读到能分辨的最小单位就行了。最小单位指的是在不变动仪器和实验条件的情况下能够重复读定的单位。它通常是仪器标尺的最小分度或它的 $1/10$ 。例如,用米尺去测量一块玻璃试样的长度时,一般最多只需读到 $1/10$ 毫米,因为米尺最小分度是毫米的 $1/10$,这个 $1/10$ 毫米,就是分辨率的最小单位。

为了如实地反映读数情况,记录测量数值时应当不多不少地能够确定读得的全部数字,例如用米尺测量上述玻璃试样的长度为 23.8mm , 23 是完全确定的,末位 8 是不确定的或叫做可疑数字,因为“ 8 ”是估计值,当不同的人来读取这一测量结果时,可能是 23.9mm 也可能是 23.7mm ,这之间可能发生一个单位的出入。又如,用万分之一天平称量某一物体的质量时,称量结果为 $(2.2345 \pm 0.0002)\text{g}$,其中 2.234 是完全确定的,末位数字 5 是不确定的。因此,我们把所有确定的数值(不包括表示小数点位置的“ 0 ”)和这位有疑问的数字称为有效数字。在记录测定数值时,只保留一位可疑数字。在这两个例子中, 23.8 和 2.2345 都叫有效数字。其中 23.8 称为三位有效数字; 2.2345 称为五位有效数字。

有效数字还能反映测量的精密度。例如,用外径千分卡去测量上述玻璃试样的长度,读数可能是 23.83mm ,它的有效数字为四位。那么,为什么用两种不同的测量仪器去测量同一个试体会得到不同的有效数字位呢?这是因为外径千分卡的精密度比米尺高,其最小分辨率为 $1/100\text{mm}$,百分位上的数还能读得出来。因此,在记录测量数据时,写有效数值的位

数必须符合仪器的实际情况,不能多写,也不可少写。

在确定有效数字时,必须注意“0”这个符号。紧接着小数点后的“0”仅用来确定小数点的位置,不算有效数字。例如,在数字 0.00013 中,小数点后的三个“0”都不是有效数字,而 0.130 中小数点后的“0”是有效数字。但是整数,例如数字 250 中的“0”就难以判断是不是有效数字了。因此为了明确表明有效数字,常用指数标记法。可将数字 250 写成 2.5×10^2 就清楚了。

有效数字位数确定之后,其余数字一律舍去。舍去数字时按“四舍六入五留双”的规则。如果末位数恰好是 5,看最后倒数第二位数字,是奇数者进 1,是偶数者弃而不计。如将数字 27.045 和 27.055 取为四位有效数字时,则分别记作 27.04 和 27.06。

2. 有效数字运算规则

在运算中,经常有不同有效位数的数据参加运算。在这种情况下,需将有关数据进行适当的处理。对数字的首位大于 8 的,可多算一位有效数字,如 9.12 在运算中可看成四位有效数字 9.120 等。

① 加减运算。当几个数据相加或相减时,它们的小数点后的数字位数及其和或差的有效数字的保留,应以小数点后位数最少(即绝对误差最大)的数据为依据。例如:

$$\begin{array}{rcl}
 0.03 & & 0.03 \\
 32.212 & \xrightarrow{\text{调整到保留两位小数} + 1.07} & 32.21 \\
 +) 1.06783 & & +) 1.07 \\
 \hline
 ? & & 33.31
 \end{array}$$

如果数据的运算量较大时,为了使误差不影响结果,可以对参加运算的所有数据多保留一位数字进行运算。

② 乘除运算。几个数据相乘相除时,各参加运算数据所保留的位数,以有效数字位数最少的为标准,其积或商的有效数字也依此为推。例如,当 $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782$ 时,其中 0.0121 的有效数字位数最少,所以,其余两效应改写成 25.6 和 1.06 与之相乘,即:

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

③ 对数运算。应用对数计算时,所取对数的位数(对数首数除外)应与真实有效数字相同。

④ 计算式中的常数为 π 、 e 的数值, $\sqrt{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 等的数值。以及其他一些取自手册上的常数,可以为无规则,可按需要取有效数字。若算式中有效数字最低是三位,则上面常数取三位或四位均可。

⑤ 计算平均值时,若参加平均的数字有 4 个以上,则平均值的有效数值可多取一位。

例如,下面的 5 个数据,其平均值同取 1.56,也可取 1.565。

$$\begin{aligned}
 X_1 &= 1.58; X_2 = 1.57; X_3 = 1.56; X_4 = 1.55 \\
 \bar{X} &= (1.58 + 1.57 + 1.56 + 1.55) / 4 = 1.565
 \end{aligned}$$

⑤ 在整理最后结果时,须按测量结果的误差进行化整,表示误差的有效数字最多用两位。例如 $(22.84 \pm 0.12) \text{cm}$ 等。当误差第一位数为 8 或 9 时,只需保留一位。测量值的末位数应与误差的本位数对应。例如:

测量结果		化整结果
$X_1 = 1001.77 \pm 0.0033$		$X_1 = 1001.77 \pm 0.003$
$X_2 = 237.464 \pm 0.127$	—————>	$X_2 = 237.46 \pm 0.13$
$X_3 = 123357 \pm 878$		$X_3 = (1.23 \pm 0.009) \times 10^5$

八、实验数据的处理

实验(测量)数据要经过处理才能求出未知参数(被测量的量)的数值和评定这个数值所含有的误差。

在测量过程中可能同时存在系统误差、随机误差和过失误差,而且在每种误差中还存在多个误差(这些误差称为误差分量),不同的是哪一种误差占优势。因此,测量数据出来之后还要对其进行分析,确定其中含有什么误差,并进行适当的处理,否则就得不到可靠的结果。

当对材料的某一个物理量进行 n 次重复测量时可得 n 个数据。一般地说,这 n 个数据是彼此不相同的,因此,通常用这组数据的算术平均值 $\bar{X}$ (亦称近真值)来表示这组测量值的大小,用各种误差公式计算出这组数据的误差值来表示其离散性。最终实验结果应写成下式的标准表达形式:

$$X = \bar{X} \pm E \quad (1-14)$$

式中: $\bar{X}$ ——最终测量结果;

$\bar{X}$ ——一组 n 个测量值的算术平均值(用(1-7)式进行计算);

E ——合成不确定度,一般保留一位有效数字。

不确定度是误差理论发展所提出的概念,是指“误差可能数值的测度”,即由于有测量误差存在而对被测量不能肯定的程度。

在标准式(1-14)中,近真值、不确定度和单位这三个要素缺一不可,否则不能全面表达测量结果。

合成不确定度 E 由不确定度的两个分量(A 类和 B 类)求“方和根”而得。 A 类不确定度用 S_i 表示,是统计不确定度,即指可以采用统计方法计算的不确定度,可以像计算标准误差那样,用贝塞尔(Bessel)公式(1-8)进行计算。 B 类不确定度用 σ_B 表示,是非统计不确定度,即指用非统计方法求出或评定的不确定度,如测量仪器不准确、标准不准确等。

这样,合成不确定度为

$$\sigma = \sqrt{S_i^2 + \sigma_B^2} \quad (1-15)$$

(一)过失误差的分析处理

过失误差属于 B 类不确定度,实验时必须想办法最大限度的消除或减少。这里所讨论的是实验中已有的过失误差,对实验数据如何处理。

如果在一组观测值中,某个数值与其他值相差较大,则该值很可能含有过失误差,这样的值称为可疑观测值。可疑观测值又称可疑数据或“坏值”。根据误差理论,测量中出现大误差的概率极小,但也不是没有,可能性还是存在的。当然,可疑值不一定就含有过失误差,应经过判别后再决定取舍。否则将影响测量结果的准确性。

判别可疑值的准则很多,在本章第六节(过失误差的发现与消除)中所介绍的“拉依达准则”和“格鲁布斯准则”是常用的两种准则。

(1)拉依达准则根据拉依达准则,在一组测量数据中,如果某个观测值的剩余误差 $\mu =$

$X_i - \bar{X}$ 超过 $\pm 3\sigma$, 就有过失误差存在。测量值 X_i 是可疑数据, 在计算测量结果时应予剔除, 以消除过失误差对测量结果的影响。

剔除第 1 个可疑数据之后, 要根据留下的数据重新计算 $\bar{X}$ 和 σ (注意此时的 n 已经减少), 再检查是否有可疑数据。如此反复, 直至可疑数据全部剔除为止。

应当注意的是, 用这种方法剔除可疑数据, 只有在 n 较大时才适用, 因为当 $n < 11$ 时, 对任何一列数据都不可能有 $|u| = |X_i - \bar{X}| > 3\sigma$ 的情况出现。因此, 这种方法一般只有在 $n > 13$ 的情况下才能使用。

(2) 格鲁布斯准则在一组测量数据中, 最大项 $X_{\max}$ 和最小项 $X_{\min}$ 最有可能包含过失性, 它们是不是可疑数据, 可用格鲁布斯准则进行判断。其判定方法在前面已经讲过, 在此不再重复。若有过失误差存在最大项 $X_{\max}$ 或最小项 $X_{\min}$ 之一是可疑数据, 应将其剔除。然后再进行计算, 再判断另一项是否该剔除。最后再用留下的数据计算测量结果。

在计算 σ 时, 可疑值也要包括在内。由于该法经过严密的推导, 包含可疑数据同样能得到严密的结果。

在国内、国际的一些标准中, 对测量结果处理有具体的规定。如果剔除的数据过多, 达不到标准规定的实验数据个数的要求, 要另选一组试样再做测定。

还应当注意, 在材料的测量中, 有时出现可疑数据不是过失误差, 而是试样的特殊性引起的。在这种情况下要仔细分析原因, 如果所选的试样没有代表性, 应重选有代表性的一组试样重做一次。

(二) 系统误差的分析处理

系统误差也属于 B 类不确定度。任何一项实验, 各种或具体的测量, 首先都要想办法最大限度的消除或减少一切可能存在的系统误差。如果实验中已有过失误差, 应对实验数据进行处理。

当可疑数据被剔除, 即过失误差消除之后, 决定测量精度的是系统误差和随机误差了。

系统误差影响测量的准确度, 随机误差影响测量的精密度。下面先讨论系统误差的处理问题。

在测量过程中, 即使采用了各种各样的方法去消除系统误差, 也不可能把系统误差完全消除干净, 只能把它减弱到某种程度, 使它对测量结果的影响小到可以略去不计, 这时就可以认为系统误差已经被消除了。本章第五节(系统误差的发现与消除)中已介绍几种方法判断系统误差是否被消除了, 这里不再重复。

(1) 平均值检验(t 检验) 统计理论已经证明, 在有限次测量(即 n 较小)时, 误差一般遵守 t 分布。 t 检验法是用服从 t 分布的统计量检验正态总体均值的方法。为了判断一种分析方法、一种分析仪器、一种试剂、某实验室或某人的操作是否可靠。即是否存在系统误差可以将所得的样本平均值 $\bar{X}$ 与标准值 X_0 做比较, 进行检验。 t 统计量的定义为:

$$t = \frac{|\bar{X} - X_0|}{\sigma} \cdot \sqrt{n} \quad (1-16)$$

如果求得的 t 值大于 t 分布表(见表 1-2)所列的值 t_{α}, N , 则说明 $\bar{X}$ 对 X_0 的偏离已超出随机误差的范围, 即必定存在系统误差。

表 1-2 t 分布表

N	α	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1		6.231	12.71	31.82	63.66	636.62
2		2.92	4.30	6.97	9.93	31.60
3		2.35	3.18	4.54	5.84	12.94
4		2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5		2.02	2.57	3.37	4.03	6.86
6		1.94	2.45	3.14	3.71	5.96
7		1.90	2.37	2.99	3.50	5.41
8		1.85	2.31	2.90	3.35	5.04
9		1.83	2.26	2.82	3.25	4.78
10		1.81	2.23	2.76	3.17	4.59
11		1.80	2.20	2.72	3.11	4.44
12		1.78	2.18	2.68	3.06	4.32
13		1.77	2.16	2.65	3.01	4.22
14		1.76	2.15	2.62	2.98	4.14
15		1.75	2.13	2.60	2.95	4.07
16		1.75	2.12	2.58	2.92	4.02
17		1.74	2.11	2.57	2.90	3.97
18		1.73	2.10	2.55	2.88	3.92
19		1.73	2.09	2.54	2.86	3.88
20		1.73	2.09	2.53	2.85	3.85
21		1.72	2.08	2.52	2.83	3.82
22		1.72	2.07	2.51	2.82	3.79
23		1.71	2.07	2.50	2.81	3.77
24		1.71	2.06	2.49	2.80	3.75
25		1.71	2.06	2.48	2.79	3.73
26		1.71	2.06	2.47	2.78	3.71
27		1.70	2.05	2.47	2.77	3.69
28		1.70	2.05	2.47	2.76	3.67
29		1.70	2.04	2.46	2.76	3.66
30		1.70	2.04	2.46	2.75	3.65
40		1.68	2.02	2.42	2.70	3.55
60		1.67	2.00	2.39	2.66	3.45
120		1.66	1.98	2.36	2.62	3.37
∞		1.65	1.96	2.33	2.58	3.29

例 1 某工厂实验室用老方法对一种原料中的含铁量进行测定,得标准值为 4.55%;一天,某实验员用一种新方法对这种原料测定 5 次,结果为 4.38%,4.50%,4.52%,4.45%,4.49%,试问此测定结果是否存在系统误差($P=95\%$)?

解: $X_0=4.55$, $\bar{X}=4.47$, $\sigma=0.15$

$$t = \frac{|4.47 - 4.55|}{0.15} \times \sqrt{5} = 1.19$$

$$\alpha = 1 - P = 1 - 0.95 = 0.05$$