

腐蝕試驗的統計分析方法

曹楚南 編著



机械工业出版社



腐蝕試驗的統計分析方法

曹楚南編著



机械工业出版社

統計分析方法是一種處理實驗數據和安排實驗的方法。這種方法日益受到科學研究工作者的重視。但是目前還缺乏一本向腐蝕試驗工作者介紹這種方法的專著。本書編寫的目的就是向腐蝕試驗工作者介紹一些初步知識和基本方法。

在統計分析方法的基本原理和基本方法方面，對其他科學研究工作也有參考價值。

腐蝕試驗的統計分析方法

曹 楚 南 編 著

*

機械工業出版社出版（北京蘇州胡同 141 號）

（北京市書刊出版業營業許可證出字第 117 號）

機械工業出版社印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

開本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印張 $5 \frac{9}{16}$ · 字數 118 千字

1965 年 9 月北京第一版 · 1965 年 9 月北京第一次印刷

印數 0,001—6,500 · 定價（科六）0.70 元

*

統一書號：15033 · 3949

作 者 的 話

这是一本供从事金屬腐蝕試驗的工作者参考用的介紹統計分析方法在分析實驗数据与設計實驗中的应用的小冊子。目前还缺乏一本專門向腐蝕試驗工作者介紹这种方法的专著。但是,由于統計分析方法在腐蝕試驗的實驗設計和数据处理方面的应用日益受到重視,国外已經有不少向腐蝕試驗工作者介紹这种方法的文章(其中比較重要的見本书附录2)。讀者固然可以从这些文章中得到很多重要的知識,然而由于在每篇文章中都不可能談得很系統、全面和具体,因此如果不另外閱讀統計分析的书籍而要从这些文章中学会具体运用这一方法,恐怕还是很困难的。目前国内从事金屬腐蝕試驗工作的人日益增多,但似乎注意到这一問題的同志还不很多,还没有看到向国内从事腐蝕試驗的工作者介紹这方面知識的文章。作者尝试写这一本很不成熟的小冊子的用意,一方面是为某些需要这方面知識的讀者介紹一些初步知識和基本方法,另一方面更重要的是,想借此引起大家对这一問題的重視,敦促前輩們为我們写出更好的著作来。

作者在写这本小冊子时本着下列原則:

1. 只介紹一些方法的应用而不討論它們的原理。避免繁复的数学推导,尽可能使內容淺显。
2. 尽可能結合从文献取来的有关金屬腐蝕試驗方面的实例进行介紹。
3. 对于一些同金屬腐蝕学有关的比較特殊的統計問題,

IV

例如最深腐蝕小孔的深度与样品面积之間的統計关系問題，土壤电阻率的統計分布問題，腐蝕活性点的平均密度的統計推断問題等，虽然目前已有不少实验材料或理論的論述，但看来理論还不够成熟，因此概不涉及。

但由于作者水平較低，因此这本小冊子既沒有达到淺显易懂的要求，而在严密性、系統性和全面性等方面則缺点更多。作者誠摯的欢迎讀者、有关的专家和前輩們指出錯誤和缺点；并且热烈希望国内腐蝕試驗工作者开展有关这一方面的学术活动，在不久的将来能够讀到一本适合腐蝕試驗工作者閱讀的完善的著作。

作者感謝对于这一嘗試加以鼓励和支持的同志們。感謝化了很多時間閱讀初稿并为原稿糾正了不少錯誤的余柏年先生、肖紀美先生、华保定同志、单义斌同志、朴根培同志和出版社的編輯同志。

曹楚南

1964.10.9

目 录

作者的話

第一章 緒論	1
1.1 腐蝕試驗与統計分析方法	1
1.2 怎样表达实验精度	9
第二章 平均值	19
2.1 平均值与 t 檢定	19
2.2 判断实验值是否符合預期值	25
2.3 判断对比性的腐蝕試驗的結果	31
2.4 对比性的腐蝕試驗的設計	41
第三章 差方分析	53
3.1 “差方和”的分解	53
3.2 差方分析和 F 檢定	59
3.3 因素間的相互影响	75
第四章 实验設計中的統計分析考虑	93
4.1 一般考虑	93
4.2 随机排列区組和拉丁方实验安排	99
4.3 析因实验安排	107
4.4 部分析因实验安排	115
第五章 迴应关系	129
5.1 迴应关系和迴应綫	129
5.2 迴应綫的置信范围和相关系数	141
5.3 变数变换	149
附录 1 几个几率分布函数	161

VI

附录 2	参考文献	162
附录表 1	双尾 t 值表	163
附录表 2	进行对比試驗时每組重复試驗的次数	165
附录表 3	F 值表	166
附录表 4	r 值表	171

第一章 緒 論

1.1 腐蝕試驗与統計分析方法

在这一本书中，我們准备向从事腐蝕試驗的工作者介紹一种处理实验数据和安排实验的方法，这就是統計分析的方法。

不論从事什么科学研究或試驗，总必須通过科学实践(实验、观察或調查)积累科学資料，加以分析整理，进行判断，然后作出科学推論。如果进行实验，那末首先必須环绕实验目的，恰当地安排实验計劃，使实验完毕后可以方便地对数据分析整理，对要解决的问题得出尽可能准确的答案。如果实验非常精确，实验值非常可靠，安排实验与处理数据、进行判断的过程就很簡單。但是，在一般情况下实验是在受到許多偶然因素的影响下进行的，因而在实验值中包含了或大或小的誤差。这种情况就使得安排实验、处理数据和进行判断的过程复杂化起来，有时甚至可能变得相当困难。

偶然因素是指实验者不能加以严格控制的因素，这包括各次实验所用实验材料間的差异，各次实验的条件的偶然变化，由于测量仪器的灵敏度的限制而产生的偏差等等。这些偶然因素都会影响实验的結果，使实验結果中包含誤差。由于偶然因素的作用而引起的实验誤差，叫做偶然誤差。例如，当我们测定某种金属在某种条件下与酸作用时发生的氢气的体积时，本来真正的数值(眞值)应当是 v 毫升，但由于

各次測量時溫度和壓力沒有控制到絕對恒定，它們的數值圍繞着實驗條件規定的數值有一些上下波動，從而使得測得的氣體體積值也并不恰好等於真值，而是圍繞它上下波動——各次重複測量所得的數值是 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ ，它們并不恰好等於 ν 。實測值同真值之間的差距 $\nu_1 - \nu, \nu_2 - \nu, \nu_3 - \nu, \dots$ 叫做偏差。由於偶然因素的作用引起的偏差叫做偶然偏差。整個實驗結果是這些重複測量結果的算術平均值：
$$\bar{\nu} = \frac{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_n}{n}$$
。 $\bar{\nu}$ 與真值 ν 之間的差距 $\bar{\nu} - \nu$ 就是誤差。在現在所討論的情況下，它是偶然誤差。示意地，可用圖 1.1.1 來表示。

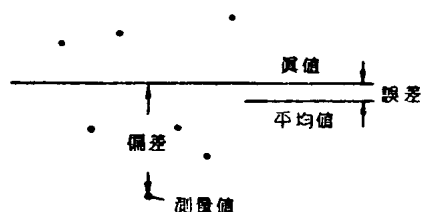


圖 1.1.1 偶然偏差與偶然誤差。

用圖 1.1.1 來表示。

有時在實驗中還會出現另一種類型的偏差，它不是分布在真值的兩側，而是帶有方向性和系統性的——或是

所有的重複試驗結果都比真值偏高，或是所有的重複試驗結果都比真值偏低。例如，在測量氣體的體積時，如果測量儀器（例如量氣管、溫度計等）本身不準確，它所指示的數值是錯誤的（偏高或偏低的），那末由此測得的數值就也會總是比真值偏高或偏低。這種單方向的系統性的偏差叫做系統偏差。由此而引起的總的實驗結果的誤差，就是系統誤差。

實驗結果的重現性是指同一實驗的各次重複試驗的結果之間相互接近的程度。如果重複試驗結果相互很接近，我們就稱這一實驗結果重現性好，或稱實驗結果的分散性小。顯然，偶然因素的作用愈大，實驗結果的波動就愈大，就愈

分散，也即，重現性就愈差。因此，实验結果的重現性决定于偶然因素的作用。重現性愈好，表示在这一实验中對偶然因素控制得愈精密。

但是，重現性好并不就說明实验結果的准确性高。实验的准确性是指总的实验結果（重复試驗結果的平均值）与真值接近的程度。因此，无论偶然誤差或是系統誤差，都会影响实验的准确性。我們設想有两組实验。在一組实验中（图1.1.2 *a*），偶然因素的作用很小，但包含有相当大的系統誤差。第二組实验中（图1.1.2 *b*），偶然因素的作用較大，重复試驗的結果比較分散，但不包含系統誤差。尽管从重現性看来第一組比第二組好得多，但第二組实验的准确性却比第一組高。

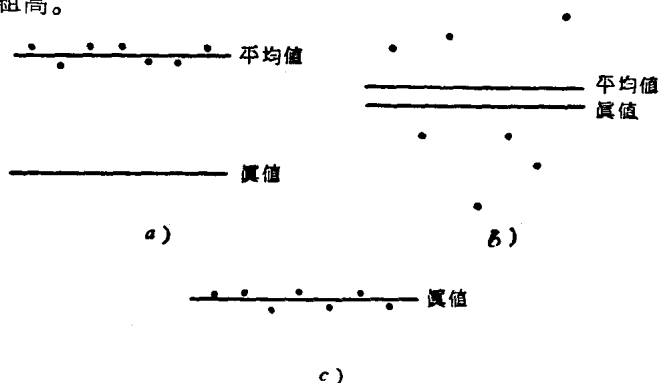


图1.1.2 实验結果的重現性与准确性示意图:

a—重現性好，但准确性差(包含系統誤差)；*b*—重現性差，但准确性較高(不包含系統誤差)；*c*—重現性好，准确性高。

只有当实验結果中只包含偶然誤差而不包含系統誤差时，重現性和准确性两者才是統一的。在只有偶然誤差的情况下，实验結果的准确性高的話，它的重現性也就好。这时，

我們用實驗的精度來概括重現性與準確性兩者。例如，圖 1.1.2 c 所代表的實驗結果的精度高於圖 1.1.2 b 所代表的實驗的精度。

系統誤差是可以通过改进實驗方法的办法來避免或补偿的。例如，如果系統誤差是由測量儀器引起的，那末可以在實驗前先對儀器進行校正。如果一個實驗結果是由在同一儀器上的兩次測量值的差值求得的話，這種系統誤差的危險性往往會小一些。例如在測定金屬的腐蝕失重時，只要所用砝碼是互校過的，由砝碼引起的系統誤差也會大部分抵銷。有時，實驗操作本身也會引起系統誤差。例如，在測定一些金屬的腐蝕失重時，往往必須在腐蝕試驗後經過某些實驗手續除去附着在金屬樣品上的固體腐蝕產物，然後再稱重。如果在進行這些實驗手續時，在除去腐蝕產物的同時還帶走了一定量的金屬，那末也就會產生系統誤差——測得失重量比真正的數值偏高。為消除這種系統誤差，可以先進行空白試驗：讓沒有經腐蝕試驗過的金屬樣品（空白樣品）通過同樣的去除腐蝕產物的實驗手續，並測定空白樣品在通過這一實驗手續前後重量的變化。利用這種空白試驗，或是可以從幾種去除腐蝕產物的方法中挑選沒有系統誤差的方法，或是可以測定所用方法中系統誤差的大小，然後將實驗結果進行校正。總之，同偶然誤差不同，系統誤差總是找出原因並通過實驗方法消除或补偿的。

在實驗中還有一種誤差叫做“過失誤差”。它是由於實驗者的粗心大意造成的。例如，稱重時把砝碼讀錯了，進行記錄時把數字寫錯了等等。只要實驗者樹立起認真細心的負責態度，這種誤差也是完全可以避免的。

因此，在这三种誤差中，只有偶然誤差是不能完全避免的。实验材料愈是均匀一致，实验条件控制得愈是严格，实验仪器愈是精密灵敏，偶然誤差就愈小。但是事实上不可能得到均匀如一的实验材料，实验条件不可能控制得絲毫沒有波动，实验仪器的精密灵敏也有限度，所以不可能在实验中完全消除偶然誤差。本书以后所要討論的誤差問題，就是指偶然誤差——假定实验結果中不包括系統誤差和过失誤差。

当我们研究某一因素对实验結果的影响时，我們总是先将这一因素固定在一个数值，进行几次重复試驗，求得試驗結果的平均值，然后将这一因素固定在另一个数值，进行几次重复試驗，求得另一个平均值。最后，根据两个平均值之間的差值来判断这一因素的影响。如果偶然因素的作用比所要研究的这一因素的变动引起的作用小得很多，那末，对这一因素的影响的判断是很容易作出的（图1.1.3 a）。但是，如果偶然因素的作用相当地大（图1.1.3 b），那末，除非有

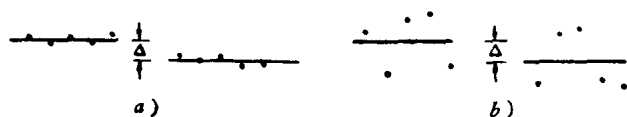


图1.1.3 研究某一因素的影响时的两种不同情况:

a—偶然誤差比該因素的影响小得多；*b*—偶然誤差相当大。

可靠的方法可以将它們从实验結果中分离出来，否則就会或是使实验者看不清要研究的那些因素的影响有多大，或是使实验者作出不完全正确的判断。統計分析就是在这情况下有用的工具。

借助于統計分析这一工具，可以做到：

1. 正确地分析处理实验数据，估计各种因素对实验值的影响，作出不掺杂主观成分的科学推断；

2. 正确地安排实验，使实验量尽可能地少而得到的知识尽可能地全面和准确。

也许有人怀疑从事腐蚀试验的工作者有没有必要掌握一些处理数据和安排实验的统计分析方法，因为他在过去，并没有学过这一方法，也曾进行了实验和处理了数据。事实上，科学试验工作者即使没有涉猎过统计分析这一门学科，也经常不自觉地应用了某些统计原理。例如，大家都知道，如果没有系统误差存在，那末几次重复试验的结果，应当以它们的算术平均值（以后文中谈到“平均值”时，都是指算术平均值）为最可靠。又例如，大家也知道，在只有偶然误差的情况下，重复试验的次数愈多，它们的结果的平均值也就愈可靠。只不过在许多科学试验中，实验材料很均匀一致，实验条件可以很严格地加以控制，因而重复试验的结果分散性很小，而所研究的因素对实验结果的影响又远远超过实验误差的大小，所以在安排实验、处理数据和进行推断时并不感到多大困难。在这情况下，也许一些初步的、直觉的统计分析概念就已够了。但是在另外许多科学试验中，特别是在同生产实践关系比较密切的科学试验中，试验材料和试验条件远不是均匀一致的。影响这种试验结果的因素往往很多，在实验过程中往往不能严格地控制所有因素的变化情况，在因素间又有着错综复杂的相互影响。一般讲来这种试验的结果分散性较大，实验量也比较多。同时由于试验与生产实践有着比较密切的关系，因而往往要消耗较多的实验材料和较长的时间。在这情况下，为了最经济、最有效地进行实验，为了从

分散性較大的数据中分清和判断各种因素的影响，为了不掺杂任何主观成分在推論和結論中，統計分析方法这一工具是必需的。

大部分的有关金屬腐蝕和防腐蝕的試驗，就屬於同生产实践关系比較密切的科学試驗类型。我們很难找到两块完全一样的工业金屬。它們的成分、金相組織、应力状态、表面状态等等都会影响到腐蝕試驗的結果。試驗条件也往往很难控制得理想地一致。可以举出許多例子来。当研究某些膜层的抗蝕性时，有时采用某种快速的液滴試驗法。这时，溫度、液滴的大小和厚度一般是很难严格地控制，甚至不加控制的。在进行現場試驗或曝置試驗时，許多条件是不加控制的。許多腐蝕試驗的介质也是不均匀的（也許在这方面土壤腐蝕是最典型的例子了）。从事金屬腐蝕試驗的人都会从自己的經驗中体会到这种情况，提供許多例子；而且也許还有不少人有过由于試驗結果分散而难于处理的不愉快的經驗。在数据很分散的情况下，甚至几次重复試驗的結果应当怎样来表达，也是值得考虑的問題。举一个假想的最簡單的例子：一般，把几次重复試驗的結果只表达成为一个平均值。但在数据很分散的情况下，这是远远不够的。我們比較一下下列兩組数据：

I：29，30，31。

II：50，30，10。

这两組数据的平均值都是30。然而这两个平均值的可靠程度差多了。在II的情况下，如果在試驗报告中只提供一個平均值：30，那末这一数值的参考价值就很小。如果根据这一平均值来处理問題，例如进行設計，那就也許会发生比較大的

錯誤。有些人注意到這個問題，所以他們在報告中或手冊中不是提供平均值，而是提供實驗結果的變化範圍。例在Ⅱ的情況下，把數據表達成“10~50”。這當然比只提供一個簡單的平均值好多了。但這也不是一個正確的方法。因為，如果重複試驗不是三個，而是六個：

Ⅲ：10, 30, 50, 15, 20, 55。

其平均值的可靠程度顯然要比從Ⅱ得到的平均值的可靠程度高。也即，Ⅲ的精度比Ⅱ高。但是如果按上述方法來表示，那末Ⅲ的數據就被表達成“10~55”。看來似乎Ⅲ的數據的精密度反而比Ⅱ低了。

除了數據分散以外，許多腐蝕試驗的實驗量也比較大，需要消耗許多金屬（包括一些價格相當昂貴的合金）材料來制作樣品。有的試驗規模較大，需時較久，需要投入相當多的人力和費用。許多現場試驗、各種腐蝕試驗站的曝置試驗，為編制各類腐蝕數據手冊而進行的試驗，在某些特殊介質或特殊條件下的腐蝕試驗，都是比較典型的例子。因此，如何將實驗安排得尽可能經濟和高效率，對於腐蝕試驗講來，也是一個重要的問題。舉例說，如果要同時研究七個因素，每個因素有兩個不同的數值（各變化一次），那末一套完整的試驗就要進行 $2^7=128$ 個實驗。如果每個實驗重複一次，就要進行 256 個實驗。姑且不談人力物力的消耗，有時要得到足夠進行這樣多次實驗的比較均勻一致的材料就很困難了。怎樣合理地選擇實驗條件，以尽可能少的實驗次數來達到預定的目的，也是每一個腐蝕試驗者關心的問題。

所以，統計分析方法是對從事金屬腐蝕和防腐蝕試驗的工作者有用的工具。當然，這只是一個工具。它能幫助

从事这方面工作的人把工作做得更好，使腐蝕試驗的科学性更加提高。但这絕不是說它的重要性甚至凌駕于金屬腐蝕学本門业务之上。对于一个从事金屬腐蝕和防腐蝕研究的工作者說来，就专业知識而言，有关金屬腐蝕的本門业务方面的知識总是最重要的。往往可能有这样的情况：一个有經驗的工作者根据他在本門业务方面的深湛学識对实验結果作出的判断，比根据統計分析方法得出的推断更明确，甚至更符合实际情况。在本书第四章中要談到，要安排好实验，最重要的是本門业务方面的学識，只有在本門业务方面具有正确的科学思想和許多必要的知識的情况下，才可能正确地选择統計分析方法所提供的各种实验安排方案。

从事金屬腐蝕試驗的工作者，也許对数学并不感到兴趣。对于統計分析方法，有兴趣的是怎样作为一个工具来应用，而不是这門学科的本身。因此，在本书中将简单地介紹一些比較重要的方法，而不进行一般的数学推导。在介紹各种方法的同时，尽可能举出在腐蝕試驗方面应用的实例作为示范。在书中有一些数学公式，它們主要是供讀者在更普遍的情况下使用的公式。我們认为，为了帮助讀者掌握这一方法，这些公式是必須写出来的。如果讀者不滿足于本书的这种介紹，可以进一步閱讀本书末列出的参考文献。

1.2 怎样表达实验精度

在这一节中，我們要比較詳細地了解一下偶然偏差的特点。在这之前，还須先熟悉一下几率的概念。

若进行一件事情可以出現 n 种不同的結果，而各种結果出現的机会都是均等的，那末，当我们每进行一次这件事情

时，每一种結果出現的希望都是 $\frac{1}{n}$ 。我們就称各个結果出現的几率是 $\frac{1}{n}$ 。例如，若我們任意投擲一枚硬币，則当硬币落在地上时，可以出現两种不同的結果：正面向上或反面向上。这两种結果出現的机会是均等的。因此，当我們任意投擲一次硬币时，硬币落在地上后正面向上的几率是 $\frac{1}{2}$ 。反面向上的几率也是 $\frac{1}{2}$ 。

若这 n 种結果中有 m 种結果是一样（同一种）的，則这种結果出現的几率便是 $\frac{m}{n}$ 。例如，当我們任意投擲两枚相同的硬币时，硬币落在地上后可以出現下列四种結果：

	硬币 I	硬币 II
1.	正面向上	正面向上
2.	反面向上	正面向上
3.	正面向上	反面向上
4.	反面向上	反面向上

此时，出現全是正面的几率是 $\frac{1}{4}$ ，出現全是反面的几率也是 $\frac{1}{4}$ ，而出現一正一反的几率則是 $\frac{2}{4}$ ，因为四种可能的結果中有两种都是一正一反。

一件事情重复进行的总次数乘上某一結果出現的几率，就是預期这一結果出現的次数，称为預期值。例如，既知任意投擲一枚硬币时出現正面向上的几率为 $\frac{1}{2}$ ，那就可以預期在十次投擲中有 $10 \times \frac{1}{2} = 5$ 次是出現正面向上的結果。这“五次”就是十次投擲中出現正面向上結果的預期值。如果我們真的来实践一下，重复投擲十次硬币，并記下正面向上的次数，这記下的数值就叫做实测值或測量值。也許我們会发现实测值并不等于預期值——5。但是，当我們重复投