

低放射性本底金属钛冶炼工艺研究

张涛^{1,2} 韩柯^{1,2} 刘江来^{1,2} 孟月^{1,2} 姚玉坤¹ 王思广³
李渤渤⁴ 刘茵琪⁴ 裴腾⁴

1(上海交通大学 四川研究院 成都 610213)

2(上海交通大学 物理与天文学院 上海 200240)

3(北京大学 物理学院 核物理与核技术国家重点实验室 北京 100871)

4(洛阳双瑞精铸钛业有限公司 洛阳 471000)

摘要 以暗物质、无中微子双 β 衰变探测为代表的稀有事例实验所期望的信号极其稀少与微弱,从而对探测器所用材料的放射性本底要求十分苛刻。低本底控制是此类实验的核心工作之一。 ^{238}U 、 ^{232}Th 衰变链前端的 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 具有低沸点高蒸气压的特点,去除 ^{226}Ra 与 ^{228}Ra 就可以截断 ^{238}U 衰变链,或者在一定时间内控制 ^{232}Th 衰变链后端活度,从而降低对稀有事例实验有明显负面影响的核素含量,为探测器运行创造低本底环境。比较不同的冶炼设备,发现高温、高真空环境有助于K、Cs、Ra、Pb、Po、Rn等低沸点高蒸气压放射性杂质的挥发,冶炼试验结果说明,高温高真空冶炼有去除放射性核素的迹象。在真空电子束炉中冶炼的纯钛, ^{232}Th - ^{228}Ac 可小于 $1.26\text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$, ^{238}U - ^{222}Rn 可小于 $0.55\text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$,性能较为稳定,可用于下一代PandaX探测器。

关键词 低本底, 稀有事例实验, 暗物质, 无中微子双 β 衰变, 真空冶炼

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.110201

Investigation of vacuum melting technique for low background titanium

ZHANG Tao^{1,2} HAN Ke^{1,2} LIU Jianglai^{1,2} MENG Yue^{1,2} YAO Yukun¹ WANG Siguang³
LI Bobo⁴ LIU Yinqi⁴ PEI Teng⁴

1(Sichuan Research Institute, Shanghai Jiao Tong University, Chengdu 610213, China)

2(School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

3(School of Physics, State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology and Center for High Energy Physics,
Peking University, Beijing 100871, China)

4(Luoyang Shuangrui Titanium Precision Casting Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract [Background] The expected signal rate of rare decay experiments, such as instance dark matter and neutrino less double beta decay experiments, is extremely low, which requires that the detector building materials have extremely low radioactivity. Low radioactive background control is one of the essential works in the rare decay experiments. ^{226}Ra and ^{228}Ra produced in the early decay chain of ^{238}U and ^{232}Th have low boiling point and high vapor pressure, removing the element Ra can break the ^{238}U decay chain and keep a low radioactivity of ^{232}Th -late for a long time. [Purpose] This study aims to investigate vacuum melting technique for low background titanium to reduce the

四川省科学技术厅杰出青年基金(No.2020JDJQ0077)资助

第一作者: 张涛, 男, 1981年出生, 2010年于中国科学院大学获博士学位, 研究领域为物理实验工程设计

通信作者: 孟月, E-mail: mengyue@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-08-01, 修回日期: 2022-09-26

Supported by Sichuan Science and Technology Program (No.2020JDJQ0077)

First author: ZHANG Tao, male, born in 1981, graduated from University of Chinese Academy of Sciences with a doctoral degree in 2010, focusing on physical experiment engineering design

Corresponding author: MENG Yue, E-mail: mengyue@sjtu.edu.cn

Received date: 2022-08-01, revised date: 2022-09-26

impurity of isotopes that have negative impact on rare decay experiments and creating a low background environment for the detector running. **[Methods]** Firstly, the low background material samples were acquired by manual separation of radionuclides using physical and chemical methods. Then, radioactive impurity elements, such as K, Cs, Ra, Pb, Po and Rn with low boiling point and high vapor pressure, were volatilized in environment with high temperature and high vacuum level. Finally, radioactivity of these testing samples were measured by two sets of high-purity germanium γ spectrometer with measurement time extended to 7 days. **[Results]** Measurement results show signs of removal of radioactive isotopes by smelting-vacuum method, and the impurity in pure titanium smelted in vacuum electron beam furnace can reach the levels of $(0.13 \pm 0.69) \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ for ^{232}Th - ^{228}Ac , and $(0.07 \pm 0.29) \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ for ^{238}U - ^{222}Rn , respectively. **[Conclusions]** The smelting-vacuum method could provide reliable low background material for the container of the next generation PandaX detector.

Key words Low background, Rare decay experiment, Dark matter, Neutrinoless double beta decay, Vacuum melting

以 PandaX、JUNO 为代表的暗物质和中微子等粒子探测是高能物理的重要研究方向, 此类实验所期望的信号非常微弱和稀少, 实验的本底事件对探测灵敏度有决定性影响, 需要严格控制探测器运行环境及探测器本身的放射性本底, 并且随着探测器灵敏度的提高, 对材料本底的要求也日益严格^[1-4]。在极深地下实验室中, 宇宙射线经过数千米岩石的阻挡后带来的本底已经极大降低甚至可以忽略^[5], 从而粒子探测器材料本身带来的本底相对占比越来越高, 对实验装置的灵敏度有重要影响^[4-7]。低本底材料的测量、筛选、生产制造一直都是稀有事例实验的核心工作组成部分^[4-8], 降低粒子探测器本底可提高灵敏度与运行效率。此外, 随着半导体行业的发展, 所需要的原材料也开始限制 Th、U 等放射性核素的含量^[9]。大部分稀有事例粒子物理实验需要压力容器盛放探测靶物质与探测器件, 例如 PandaX^[7-10]、CDEX^[11]、MAJORANA^[12]、LZ^[13-14]、XENON^[15]、GERDA^[16]、EXO^[17]等, 压力容器非常靠近探测器的灵敏区域并且质量较大, 所以压力容器的放射性本底需要严格控制。压力容器一般用金属材料制造, 但既符合压力容器要求, 同时放射性本底又低的材料并不多。无氧铜虽然是可以大量获得的低本底材料, 但无氧铜力学性能和耐腐蚀性差, 焊接困难, 制作大型压力容器有很大的技术挑战, 目前主要用于对力学性能要求不高的场合。不锈钢广泛用于压力容器, 但不锈钢的本底难以进一步降低。LZ 实验已经从 TIMET 公司获得本底更低的钛, 并制造了探测器压力容器^[14], 钛是有很好前景的低本底压力容器材料, 但该公司并不对外销售低本底钛, 所以我们必须研发国产低本底钛。

现代冶金学一般不控制含量在 10^{-6} 以下的合金成分, 只有高纯金属才对杂质成分控制到 10^{-9} 级^[9], 而现代稀有事例实验要求的低本底材料, 对 Th、U、K 等元素的含量要求控制在 10^{-12} 量级, 甚至更低的水平。研究极低本底金属材料的批量化生产工艺是

稀有事例实验的迫切需求, 也是物理基础研究领域的技术、方法向应用领域扩散的良好切入点。

1 低本底材料获取方法

在过去数十年中, 稀有事例探测实验需要的低本底材料获取方法主要分两类: 一类是让放射性核素经过足够长时间自然衰变而获得; 另一类是人工采用物理或者化学方式分离。此外, 人工核嬗变技术可以把长寿命放射性核素转化为短寿命核素^[18], 虽然这个技术主要面向强放射性的核废料处理, 技术也不甚成熟, 但原理上仍然有可能成为未来获取低本底材料的途径。

利用放射性核素自然衰变获得的代表性低本底材料包括铅、氩, 它们分别用作屏蔽材料与探测器靶物质, 分别含有放射性同位素 ^{210}Pb 、 ^{39}Ar 。公元前生产的船用压载铅块, 最初的 ^{210}Pb 经过约 2 000 a 即上百个半衰期已经衰变殆尽, 残余的 ^{210}Pb 由铅中的 U 衰变产生^[19]。在 Ar 的不稳定同位素中, ^{39}Ar 半衰期 269 a 是由宇宙射线照射 ^{40}Ar 产生, 或者由 ^{39}K 经中子俘获过程产生, 所以从空气中提取的 Ar 含有较多的 ^{39}Ar , 放射性较高, 不能直接用于稀有事例实验。DarkSide 实验用的低放射性 Ar 来自矿井, Ar 在地下可避免宇宙射线轰击产生新的 ^{39}Ar , 原先的 ^{39}Ar 已经衰变殆尽^[20-21]。有些寿命很短又无放射性衰变产物的同位素(例如 $^{83\text{m}}\text{Kr}$ 、 ^{220}Rn)甚至可以作为探测器的注入型刻度源, 在完成刻度任务后, 这些核素也会衰变殆尽, 探测器恢复正常运行。但这类低本底材料的来源极为有限, 难以满足日益庞大的稀有事例探测器的需求。

用物理或者化学的方法进行放射性核素的人工分离, 这个过程没有核反应, 不会有新的放射性核素生成, 具体来说主要有以下几类:

1) 精馏或蒸馏分离

PandaX、XENON 系列实验用精馏塔去除氩中

的Kr,因为 ^{85}Kr 为放射性核素,半衰期为10.756 a,难以等待自然衰变;JUNO液体闪烁体用精馏工艺去除高沸点的Th、U、K杂质^[22],JUNO有机玻璃球壳的原料甲基丙烯酸甲酯用精馏方法提纯;金属钛的生产工艺中的中间产物 TiCl_4 为液态,采用精馏提纯工艺;低沸点的金属锌、钙,也可采用精馏工艺提纯;高沸点的镍、铁在羰基化后沸点降低可用精馏工艺提纯降低Th、U、K含量^[9];在钢铁冶炼、煤炭燃烧过程中,低沸点的放射性 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 也会排放到大气中,其本质也是蒸馏分离^[23-24]。

2) 电解分离

高纯无氧铜是目前可大规模获得的本底最低、最稳定的金属材料,铜的电极电势相对较高,电解过程容易与化学性质活泼又具有放射性的Th、U、Ra、Cs、K等元素区分。而电极电势更高的金属元素(比如Pt、Pd、Au等)难以在稀有事例实验中大量作为结构材料使用,尚无相关的本底放射性报道。

3) 晶体生长法

晶体生长的过程也是去除杂质提纯的过程,例如CUORE实验用的 TeO_2 晶体,对原材料进行了严格的筛选,并且采用了两次晶体生长工艺,以进一步降低放射性杂质含量^[25]。

4) 超高速离心机分离

例如 ^{136}Xe 、 ^{76}Ge ,在获得期望同位素的分离过程中, ^{85}Kr 等放射性杂质也会被同步去除,但这个分离工艺成本极其高昂,难以大规模使用。

5) 萃取分离

煤炭、铁矿石是钢铁工业的重要原料,其Th、U含量约在 $100\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 量级^[23]。冶炼生产过程中这些Th、U会富集到炉渣中,一般可以认为炉渣是由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 FeO 等氧化物组成^[26],而一般钢铁材料的放射性水平是远低于此的,说明炉渣对放射性核素有萃取富集作用,煤炭燃烧研究结果也验证了这点^[4,23,27],抽样测量结果显示,富集系数在 $10^3\sim 10^4$ 量级;JUNO实验的液闪,除前述精馏提纯工艺外,还采用纯水萃取分离Th、U、K等放射性核素^[28],以及利用水蒸气或者氮气汽提工艺去除 ^{222}Rn 、 ^{39}Ar 、 ^{42}Ar 、 ^{85}Kr 等挥发性放射性核素^[22]。

6) 吸附

用活性炭吸附氡气中的 Rn ^[29],用活性炭吸附空气中的氦制取无氦空气,用树脂吸附溶液中的Th、U离子^[30]。

上述各种低本底材料的生产方法并不是相斥的,在实际生产中可能会综合采用其中的若干种方法。

2 放射性核素分离原理

在实际使用中,对粒子探测器带来负面影响的一般不是 ^{238}U 、 ^{232}Th 核素本身,而是其衰变产物。例如PandaX-III无中微子双 β 衰变实验中,起主要负面影响的核素是 ^{214}Bi 、 ^{208}Tl ^[10],PandaX-4T暗物质探测实验中起主要影响是 ^{226}Ra 、 ^{228}Th 之后的衰变核素,如果能够针对性地去除这些同位素,即使材料本身的 ^{238}U 、 ^{232}Th 含量不变,也能改善整个粒子探测器的性能。同时,高纯锗谱仪通过测量材料放出的 γ 射线来测量材料中的放射性,但 ^{238}U 和 ^{232}Th 本身的衰变并不产生高分支比的 γ 射线,而是 ^{238}U 衰变链上的 ^{226}Ra 、 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi , ^{232}Th 衰变链上的 ^{228}Ac 、 ^{210}Pb 、 ^{208}Tl 等子体衰变时产生高分支比的 γ 射线。因而高纯锗谱仪直接测量的是这些子体的含量,在假设衰变链平衡的基础上反推 ^{238}U 和 ^{232}Th 的含量。如果衰变链处于不平衡状态,高纯锗仍然能够准确测量对应子体的含量,但反推的 ^{238}U 和 ^{232}Th 含量可能不准确。而电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)测量的是 ^{238}U 、 ^{232}Th 同位素本身的含量^[31],不能测量衰变链上其他子体的含量,在外力因素破坏材料中 ^{238}U 和 ^{232}Th 的衰变平衡时,ICP-MS测量结果具有较大的局限性,基于这些数据的分析就有较大误差。ICP-MS测量的样品需要事先用酸溶解,并且因为样品溶解量有限,与高纯锗谱仪的测量结果相比还有取样代表性较差的问题。大多的稀有衰变实验常常更关心上述子体含量,因此国际上主流的暗物质和中微子实验大多使用高纯锗谱仪测量材料放射性,本文的分析主要基于高纯锗谱仪的测量结果。两种测量方法获得的数据如何融合对比,获得材料中更准确的核素含量信息,也是本领域的一个难题,我们将在以后的研究中着重考虑这点。

如图1所示, ^{226}Ra 在 ^{238}U 的衰变链中处于较靠前的位置,其半衰期为1 602 a,如果平衡完全破坏, ^{226}Ra 需要数千年的积累,才能达到 ^{238}U 同样的活度。并且 ^{226}Ra 的蒸气压较高,温度为1 209 K时蒸气压为1 kPa,温度为1 799 K时蒸气压为100 kPa。冶炼时的高温、高真空环境有助于液态金属表面的Ra、K等高蒸气压杂质挥发,或沉积在温度较低的炉体内壁或坩埚内壁,或被真空泵抽走,可以降低 ^{226}Ra 、 ^{40}K 核素的含量。U、Th这两种元素在高温时的蒸气压比Ra低得多,真空冶金时的挥发损耗要比Ra少得多。 ^{238}U 系衰变链上 ^{226}Ra 与 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 之间的核素半衰期很短。其中 ^{222}Rn 的半衰期最长,但只有3.8 d,很快就能达到平衡,从而可以认为 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 与 ^{226}Ra 的比活度是相等的,抑制了 ^{226}Ra 含量就有效地减少

是最有研究价值的两种金属。钛的高温蒸气压低于镍,可以在更高的温度冶炼。与镍相比,钛的密度低,比强度、比刚度高。在稀有事例实验中,纯镍的一个潜在优点是具有铁磁性,镍制压力容器可能同时作为地磁屏蔽体。

真空电渣炉是在真空电弧重熔炉和气体保护电渣炉的基础上发展起来的,真空电渣炉利用电渣的电阻热冶炼金属,0.1~1 Pa量级的真空环境有助于金属液滴中低沸点成分的挥发并防止金属受空气的影响。电渣是在高温下具有适当电导率并具有脱硫、脱磷、去除非金属夹杂物等能力的碱性熔体,一般由 CaF_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 中的一种或者多种构成,是冶炼过程中的溶剂与精炼剂,冶炼过程钢渣的接触面可达 $48 \text{ mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可以有效吸附金属中的杂质或者萃取金属中的气体^[34]。随机取了两类电渣样品,成分分别是47% Al_2O_3 、6% MgO 、47% CaO ,以及60% CaF_2 、20% Al_2O_3 、20% CaO ,其 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 ^{40}K 放射性本底分别为 $(0.3 \pm 0.04) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(8.0 \pm 0.5) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(1.3 \pm 0.2) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$,以及 $(1.4 \pm 0.2) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(12.0 \pm 1.6) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(4.3 \pm 0.6) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$,放射性低于高炉炉渣、炼钢炉渣,但仍然高于稀有事例实验需求千倍或更多。一般稀有事例探测器压力容器具有较大的开口,设备法兰尺寸很大,从而对紧固件的力学性能要求较高,纯金属的强度较低,无法满足要求,不锈钢仍然为首选的紧固件材料。PandaX-III曾经考虑用无氧铜制造压力容器,在初步设计中,紧固件重量占比约1%,其占整个压力容器的本底比例已经不可忽略,更低本底的不锈钢材料或者其他低本底紧固件,仍然值得进一步研究。目前一个较有希望的方法是采用真空电渣炉熔炼不锈钢,利用电渣材料对放射性核素的萃取作用降低不锈钢的放射性。最为简单的渣系材料包括 $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$,此外还可以加入 SiO_2 、 MgO 等构成其他渣系,目前已经获得 $1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 量级的 Al_2O_3 , $1 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级的合成高纯 SiO_2 ,只是 CaF_2 、 CaO 的本底水平在 $100 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 量级。真空蒸馏法提纯的高纯金属钙^[35]用高纯锗谱仪测量所得的本底放射性在 $0.01 \sim 0.1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 量级,分析纯级40%浓度的氢氟酸,用ICP-MS测量结果显示: ^{232}Th 含量 $(0.016 \pm 0.001 \text{ 0}) \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 ^{238}U 含量 $(0.025 \pm 0.001 \text{ 0}) \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$,用ICP-MS测量 ^{232}Th 、 ^{238}U 核素本身的含量,其数据是可信的^[37-38]。后续的低本底电渣,可以先用金属钙与高纯水反应制取 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,然后高温分解获取 CaO ,与氢氟酸反应制取 CaF_2 ,再以此为基础配制低本底电渣是可行的。

3 冶炼试验与数据分析

进行了一系列的不锈钢和钛的冶炼实验,获得了大量样品,并采用PandaX合作组在中国锦屏地下实验室运行的两套高纯锗 γ 谱仪对这些样品进行放射性测量。对于其中本底极低的钛样品,为了提高测量灵敏度,我们在每次测量中使用了多块同类样品围绕高纯锗探头,并将测量时间延长到 7 d ^[37]。

根据前述分析,首先对真空自耗炉的挥发物做了取样并做了冶炼试验,冶炼前对炉体内壁做了仔细清理,避免了前期冶炼残余材料的影响,样品编号及本底数据由表1给出。其中原材料编号P4TP,是PandaX-4T探测器不锈钢压力容器的剩余材料,为太原钢铁集团公司生产的核级不锈钢;样品VARA为真空自耗炉真空泵前端滤网处积累样品,VARB为真空自耗炉沉积在内壁的样品,其余为冶炼得到的金属锭不同部位的样品。样品VARA是真空自耗炉前期若干次金属熔炼挥发物积累所得,相当于对多个随机金属样品冶炼效果的集中采样,其 ^{40}K 、 ^{226}Ra 、 ^{222}Rn 、 ^{228}Ac 、 ^{228}Th 等核素本底数据明显高于其他样品,也远高于PandaX合作组成立以来所有检测过金属样品本底水平^[4]。VARB样品在真空自耗炉内部积累的次数少于VARA,其放射性本底低于VARA,但也与其他样品有显著差异。而VAR冶炼获得的金属锭放射性与原材料P4TP相比,则无明显差异。这说明真空自耗炉真空冶炼虽然对放射性核素的去除有一定效果,但在放射性核素含量在 $1 \sim 10 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内时,去除效果不再明显。各样品的 ^{60}Co 含量无明显差异,正是由于钴具有沸点高蒸气压低的特点,这符合前述的理论分析。

表2列出了海绵钛、钛板的本底数据。其中T4、T5来源于金属市场随机取样,冶炼工艺未知,其本底水平与低本底不锈钢无明显差别;T8、T9为随机抽取的洛阳双瑞钛业公司生产的纯钛板,后续其他钛样品也来自该公司,其本底水平与不锈钢比有改善迹象。这些纯钛板用德国ALD公司生产的EBCHR6/200/3600型电子束冷床熔炼炉冶炼生产。该熔炼炉配置6把最大输出功率600 kW的热阴极皮尔斯电子枪,总功率3 600 kW,冶炼真空度0.01 Pa,冷床尺寸2 450 mm×600 mm。样品T10为纯钛板,所用的原料海绵钛样品编号ST11,两者相比可见,改善效果最明显的核素是 ^{222}Rn ,并且这两个测量值具有很高的置信度,冶炼打破了 ^{226}Ra 和 ^{222}Rn 平衡态,减少 ^{238}U 后端链对本底的贡献,由于高纯锗谱仪灵敏度所限而不能进一步确认冶炼结果,需后续升级 γ 谱仪灵敏度来进行进一步测量。T13为钛板,ST14为T13的原料海绵钛,ST14本底比较低,冶

表1 真空自耗炉冶炼样品本底数据($\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 Table 1 Radioactive background of the sample from vacuum consumable electrode arc furnace ($\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$)

样品编号 Sample	^{60}Co	^{137}Cs	^{40}K	^{232}Th - ^{228}Ac	^{232}Th - ^{228}Th	^{238}U - ^{226}Ra	^{238}U - ^{222}Rn	^{235}U
VARA	0±60 <98	0±48 <79	12 959±1 302	3 594±284	3 411±177	4 324±1 267	2 482±153	66±132 <282
VARB	0.02±3.53 <5.81	2.2±3.8 <8.4	196±63	35±14 <58	196±13	316±128 <526	5.8±5.2 <14	2.7±10.6 <20
P4TP	0.04±1.17 <1.96	0±1.32 <2.16	3.60±13.6 <25.9	1.77±3.49 <7.49	0.55±1.33 <2.73	0±15.1 <27.8	4.64±2.07 <8.03	0.03±2.1 <3.47
VARC	0±0.75 <1.23	0±0.79 <1.20	1.67±7.35 <12.1	2.59±1.75 <5.46	7.44±1.67	87±27	2.17±1.41 <4.48	3.59±2.75 <8.10
VARD	0.54±1.66 <3.26	0±1.96 <3.21	67±25 <108	1.03±5.15 <5.30	5.13±3.20 <10.4	167±53	2.06±2.57 <6.27	0.00±3.00 <4.92
VARF	0.08±1.29 <2.12	1.23±1.37 <3.48	1.3±15 <25.9	0.62±3.98 <7.15	3.19±2.76 <7.72	0±20 <32.8	2.46±2.42 <6.43	0±19 <31.2
VARH	0±2.02 <3.31	0±2.59 <4.25	0±22 <36	5.8±6.3 <16.1	0.47±3.57 <6.32	0±31 <51	4.22±3.0 <9.14	0±26 <43
VARI	0±1.34 <2.20	0.67±1.2 <2.64	3.6±16 <29.8	2.4±3.78 <8.6	1.55±2.15 <5.08	0±17 <28	1.39±1.73 <4.23	0±13 <21
VARJ	0.29±1.46 <2.68	0±1.87 <3.07	17.6±17.3 <46.0	4.48±4.05 <11.1	0.37±1.69 <3.14	0±23 <38	3.13±2.33 <6.95	0±17 <28

炼后无明显改善,除了谱仪灵敏度限制外,也可能达到了电子束冶炼的提纯极限水平,也说明海绵钛之前的精馏提纯、镁还原工艺过程对放射性核素也有去除作用。T23为纯钛,其原料为双瑞钛业的钛板,另经600 kW的真空电子束炉再次熔炼,熔炼速度 $50\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$,水冷坩埚直径200 mm,真空度不变,液态钛暴露在真空精炼的时间更长,其本底水平与T8、T9、T10、T13相比无显著差异。样品T26在双瑞钛业熔炼,与前述样品相比熔炼速度降低了10%,电子束发射功率提高5%,真空度不变,延长了精炼时间,提高了精炼温度,但现有的真空电子束炉的熔池无温度测量设备,缺乏熔池的温度数据,其放射性数据与其他钛板相比无显著差异。根据这些数据,可以推断双瑞钛业的真空电子束炉冶炼能够部分去除海绵钛中的放射性核素,其生产的钛板具有较低的本底放射性,是国内已知的放射性最低的钛材,其放射性水平与低本底不锈钢相比有明显改善,生产工艺具有重复性稳定性。但是通过真空电子束多次熔炼、提高冶炼温度、增加冶炼时间等方法去除放射性核素的效果尚不明显。这可能是由于放射性核素含量已经达到真空电子束冶炼的极限水平,也可能是现有的高纯锆谱仪测量灵敏度有限,无法更准确地区分放射性核素含量的差异。

真空电子束炉的高温高真空环境中冶炼的纯钛与真空自耗炉冶炼的不锈钢样品相比,低沸点高蒸气压放射性核素有进一步降低的迹象。用真空电子

束炉冶炼生产的纯钛本底较低,具有较好的重复性与稳定性,金属钛的密度低,比强度高,可代替不锈钢作为压力容器的主体材料用于下一代PandaX实验,但压力容器紧固件仍然需要强度较高的不锈钢材料。而进一步研究低本底金属的冶炼生产工艺,需要考虑其他更高精度的放射性测量技术提供技术支撑^[40]。

4 结语

高温高真空冶炼可以去除金属材料中的低沸点高蒸气压放射性核素,提高真空度与冶炼温度并延长冶炼时间,可以获得更好的去除效果。用真空电子束炉熔炼纯钛可以稳定可靠地获得低本底钛, ^{232}Th - ^{228}Ac 可小于 $1.26\text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$, ^{238}U - ^{222}Rn 可小于 $0.55\text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$,可用于制造下一代PandaX探测器低本底压力容器。

随着PandaX合作组双头高纯锆谱仪的升级及探测灵敏度的提升,获得更精确的材料本底放射性数据,将有助于进一步分析判断前述冶炼试验的效果。现代粒子探测技术对放射性核素有极高的测量灵敏度,金属材料中固有的放射性核素有望作为冶金学研究的天然示踪剂,以期望把基础研究技术应用研究扩展。

致谢 感谢中国科学院金属研究所马颖澈研究员提供的真空自耗炉挥发物样品及冶炼工作;感谢东北

表2 海绵钛与真空电子束炉冶炼钛板本底数据(mBq·kg⁻¹)
Table 2 Titanium sponge and electron beam melting plate background (mBq·kg⁻¹)

样品编号 Sample	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²³² Th- ²²⁸ Ac	²³² Th- ²²⁸ Th	²³⁸ U- ²²⁶ Ra	²³⁸ U- ²²² Rn	²³⁵ U
T4	0.00±2.15 <3.53	0.00±2.05 <3.36	31.6±24.5 <71.8	3.00±4.88 <11.0	0.32±1.78 <3.24	14.3±35.7 <72.8	0.37±2.12 <3.85	0.83±4.28 <7.85
T5	1.48±2.04 <4.83	0.00±2.23 <3.66	47.2±26.8 <91.2	0.00±5.89 <9.66	4.46±3.34 <9.94	0.00±18.6 <30.5	0.14±2.40 <4.08	15.8±5.15
T8	0.00±0.77 <1.26	0.37±0.77 <1.63	0.00±7.52 <12.3	0.00±2.24 <3.67	1.22±1.46 <3.61	0.00±14.0 <23.0	1.93±1.28 <4.03	18.1±27.9 <63.9
T9	0.00±1.29 <2.12	0.04±1.12 <1.88	0.00±7.07 <11.6	0.34±1.95 <3.54	0.19±0.56 <1.11	5.58±4.15 <12.4	0.17±0.68 <1.29	0.00±1.32 <2.16
T10	0.00±0.24 <0.39	0.00±0.29 <0.48	0.03±0.26 <0.46	0.13±0.69 <1.26	2.52±0.50	8.73±5.46 <17.7	0.07±0.29 <0.55	0.00±3.57 <5.85
ST11	0.00±2.60 <4.26	1.17±1.80 <4.12	3.59±17.5 <32.3	3.23±5.31 <11.9	4.67±3.49 <10.4	52.0±23.2 <90.0	23.1±3.69	0.00±21.0 <34.4
T13	0.00±0.09 <0.15	0.20±0.13 <0.41	1.96±1.86 <5.01	0.42±0.37 <1.03	1.40±0.30	20.1±5.30	0.05±0.14 <0.28	0.37±0.57 <1.30
ST14	0.00±0.22 <0.36	0.00±0.26 <0.43	0.00±2.04 <3.35	1.24±0.61 <2.24	0.00±0.23 <0.38	9.06±6.20 <19.2	0.28±0.31 <0.79	3.33±4.57 <10.8
T23	0.09±0.06 <0.19	0.00±0.05 <0.08	0.00±0.84 <1.38	0.04±0.22 <0.40	0.89±0.24	18.4±3.9	0.29±0.18 <0.59	0.01±0.16 <0.27
T26	0.00±0.09 <0.15	0.00±0.08 <0.13	0.00±1.13 <1.85	0.16±0.32 <0.78	1.03±0.32	20.6±4.83	0.14±0.16 <0.40	1.57±0.65 <2.64

大学刘喜海教授、沈阳金正冶金技术有限公司李杰副总经理提供的电渣样品；感谢太原钢铁集团公司提供的高炉炉渣与炼钢炉渣样品；感谢中国钢铁研究总院袁训华教授的技术指导；感谢金川集团镍钴研究设计院马玉天院长、程少逸副院长的技术指导；感谢上海交通大学分析测试中心实验室朱燕在ICP-MS测量、低本底氟化钙制取方面的技术支持。

作者贡献声明 张涛：负责实验方案设计与组织协调；韩柯、刘江来、孟月、姚玉坤、王思广：负责样品的放射性本底测量及数据分析；李渤渤、刘茵琪、裴腾：负责海绵钛挑选及电子束冶炼。

参考文献

- Heusser G. Low-radioactivity background techniques[J]. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 1995, **45**: 543 - 590. DOI: 10.1146/annurev. ns. 45.120195. 002551.
- Roszkowski L, Sessolo E M, Trojanowski S. WIMP dark matter candidates and searches-current status and future prospects[J]. Reports on Progress in Physics Physical Society (Great Britain), 2018, **81**(6): 066201. DOI: 10.1088/1361-6633/aab913.
- Liu J L, Chen X, Ji X D. Current status of direct dark matter detection experiments[J]. Nature Physics, 2017, **13** (3): 212 - 216. DOI: 10.1038/nphys4039.
- Zhang T, Fu C, Ji X, *et al.* Low background stainless steel for the pressure vessel in the PandaX-II dark matter experiment[J]. Journal of Instrumentation, 2016, **11**(9): T09004. DOI: 10.1088/1748-0221/11/09/t09004.
- Cheng J P, Kang K J, Li J M, *et al.* The China Jinping underground laboratory and its early science[J]. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 2017, **67**: 231 - 251. DOI: 10.1146/annurev-nucl-102115-044842.
- 潘兴宇, 曾志, 程建平, 等. 极低辐射本底实验材料放射性筛选要求及实现手段[J]. 现代应用物理, 2017, **8**(2): 020203.
PAN Xingyu, ZENG Zhi, CHEN Jianping, *et al.* Material radiopurity requirements and radioactivity screening in ultra-low background experiments[J]. Modern Applied Physics, 2017, **8**(2): 020203.
- Zhang H G, Abdukerim A, Chen W, *et al.* Dark matter direct search sensitivity of the PandaX-4T experiment[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2019, **62** (3): 31011. DOI: 10.1007/s11433-018-9259-0.
- Wang X, Chen X, Fu C, *et al.* Material screening with HPGe counting station for PandaX experiment[J]. Journal of Instrumentation, 2016, **11**(12): T12002. DOI: 10.1088/

- 1748-0221/11/12/t12002.
- 9 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
GUO Xueyi, TIAN Qinghua. High-pure metallic materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- 10 Chen X, Fu C B, Galan J, *et al.* PandaX-III: searching for neutrinoless double beta decay with high pressure ^{136}Xe gas time projection Chambers[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2017, **60**(6): 061011. DOI: 10.1007/s11433-017-9028-0.
- 11 Jiang H, Jia L P, Yue Q, *et al.* Limits on light weakly interacting massive particles from the first 102.8 kg \times day data of the CDEX-10 experiment[J]. *Physical Review Letters*, 2018, **120**(24): 241301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.241301.
- 12 Abgrall N, Arnquist I J, Avignone III F T, *et al.* The Majorana demonstrator radioassay program[EB/OL]. 2016. arXiv: 1601.03779. <https://arxiv.org/abs/1601.03779>.
- 13 Akerib D S, Araújo H M, Bai X, *et al.* Radiogenic and muon-induced backgrounds in the LUX dark matter detector[J]. *Astroparticle Physics*, 2015, **62**: 33 - 46. DOI: 10.1016/j.astropartphys.2014.07.009.
- 14 The LUX-ZEPLIN (LZ) collaboration[R]. The LUX-ZEPLIN (LZ) Concept Design Report, arXiv:1509.02910.
- 15 Aprile E, Arisaka K, Arneodo F, *et al.* Material screening and selection for XENON100[J]. *Astroparticle Physics*, 2011, **35**(2): 43 - 49. DOI: 10.1016/j.astropartphys.2011.06.001.
- 16 Maneschg W, Laubenstein M, Budjáš D, *et al.* Measurements of extremely low radioactivity levels in stainless steel for GERDA[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, **593**(3): 448 - 453. DOI: 10.1016/j.nima.2008.05.036.
- 17 Leonard D S, Grinberg P, Weber P, *et al.* Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, **591**(3): 490 - 509. DOI: 10.1016/j.nima.2008.03.001.
- 18 马玉雯, 陈金根, 余呈刚, 等. 小型模块化增殖焚烧快堆 MA 嬗变性能分析[J]. *核技术*, 2020, **43**(9): 090602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.090602.
- MA Yuwen, CHEN Jingen, YU Chenggang, *et al.* Minor actinides incineration in a small modular breed and burn fast reactor[J]. *Nuclear Techniques*, 2020, **43**(9): 090602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.090602.
- 19 Danevich F A, Kim S K, Kim H J, *et al.* Ancient Greek lead findings in Ukraine[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, **603**(3): 328 - 332. DOI: 10.1016/j.nima.2009.02.018.
- 20 Agnes P, Collaboration D. Results from the first use of low radioactivity argon in a dark matter search[J]. *Physical Review D*, 2017, **95**(6): 069901. DOI: 10.1103/physrevd.95.069901.
- 21 Acosta-Kane D, Acciarri R, Amaize O, *et al.* Discovery of underground argon with low level of radioactive ^{39}Ar and possible applications to WIMP dark matter detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, **587**(1): 46 - 51. DOI: 10.1016/j.nima.2007.12.032.
- 22 Lombardi P, Montuschi M, Formozov A, *et al.* Distillation and stripping pilot plants for the JUNO neutrino detector: design, operations and reliability[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2019, **925**: 6 - 17. DOI: 10.1016/j.nima.2019.01.071.
- 23 李金凤, 姜子英, 李晓芸, 等. 钢铁冶炼的放射性排放及其辐射安全监管[J]. *核化学与放射化学*, 2015(6): 393 - 402.
LI Jinfeng, JIANG Ziyang, LI Xiaoyun, *et al.* Radiological emissions and radiation safety supervision of iron and steel production[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2015(6): 393 - 402.
- 24 孙俊民, 孙志宽, 姚强, 等. 燃煤固体产物中元素分布特征[J]. *热能动力工程*, 2001, **96**: 601 - 603.
SUN Junmin, SUN Zhikuan, YAO Qiang, *et al.* Distribution characteristics of elements in burned coal solid products[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*, 2001, **96**: 601 - 603.
- 25 Arnaboldi C, Brofferio C, Bryant A, *et al.* Production of high purity TeO_2 single crystals for the study of neutrinoless double beta decay[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(20): 2999 - 3008. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.06.034.

- 26 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 4版. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
HUANG Xihu. Metallurgical principle of steel[M]. 4th Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- 27 Maneschg W, Laubenstein M, Budjáš D, *et al.* Measurements of extremely low radioactivity levels in stainless steel for GERDA[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2008, **593**(3): 448 - 453. DOI: 10.1016/j.nima.2008.05.036.
- 28 Ye J X, Fang J, Zhou L, *et al.* Development of water extraction system for liquid scintillator purification of JUNO[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2022, **1027**: 166251. DOI: 10.1016/j.nima.2021.166251.
- 29 Abe K, Hieda K, Hiraide K, *et al.* Radon removal from gaseous xenon with activated charcoal[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012, **661**(1): 50 - 57. DOI: 10.1016/j.nima.2011.09.051.
- 30 Fujiwara A, Kameo Y, Hoshi A, *et al.* Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration[J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1140**(1 - 2): 163 - 167. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.11.084.
- 31 袁影, 王思广. 电感耦合等离子体质谱法测定单晶铜中痕量放射性核素钍和铀的含量[J]. 核技术, 2018, **41**(9): 090301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.
YUAN Ying, WANG Siguang. Determination of thorium and uranium in copper using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(9): 090301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.090301.
- 32 苏彦庆, 郭景杰, 刘贵仲. 有色金属真空熔炼过程熔体质量控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
SU Yanqing, GUO Jingjie, LIU Guizhong. Melt quality control in non-ferrous alloy vacuum melting process[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- 33 熊炳昆, 温旺光, 杨新民, 等. 锆铅冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
XIONG Bingkun, WEN Wangguang, YANG Xinmin, *et al.* Zirconium-hafnium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- 34 刘喜海, 徐成海, 郑险峰. 真空冶炼[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
LIU Xihai, XU Chenghai, ZHENG Xianfeng. Vacuum smelting[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- 35 徐成海. 真空工程技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
XU Chenghai. Vacuum engineering technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- 36 胡志方, 尹延西, 王鑫, 等. 真空蒸馏法制备高纯金属钙的热力学及工艺研究[J]. 矿冶, 2013(4): 55 - 59.
HU Zhifang, YIN Yanxi, WANG Xin, *et al.* The thermodynamic and process of preparation of high purity calcium by vacuum distillation[J]. Mining and Metallurgy, 2013(4): 55 - 59.
- 37 Nisi S, Di Vacri A, Di Vacri M L, *et al.* Comparison of inductively coupled mass spectrometry and ultra low-level gamma-ray spectroscopy for ultra low background material selection[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2009, **67**(5): 828 - 832. DOI: 10.1016/j.apradiso.2009.01.021.
- 38 Kaizer J, Nisi S, Povinec P P. Radiopurity measurements of aluminum, copper and selenium materials for underground experiments and mass spectrometry development[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, **322**(3): 1447 - 1454. DOI: 10.1007/s10967-019-06857-3.
- 39 Qian Z C, Si L, Abdusalam Abdukerim, *et al.* Low radioactive material screening and background control for the PandaX-4T experiment[J]. Journal of High Energy Physics, 2022, **2022**(6): 147. DOI: 10.1007/JHEP06(2022)147.
- 40 姚玉坤, 张涛, 程晨, 等. 双探头高纯锗 γ 谱仪灵敏度研究[J]. 核技术, 2022, **45**(8): 080403. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.080403.
YAO Yukun, ZHANG Tao, CHENG Chen, *et al.* Sensitivity analysis of gamma spectroscopy system with dual high-purity germanium detectors[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(8): 080403. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.080403.