

Mg₁₇Al₁₂ 相在 AZ61 镁合金半连续铸锭中的分布特性

Distribution Characteristics of Mg₁₇Al₁₂ in
Semi-continuously Cast AZ61

冯中学,潘复生,张喜燕,汤爱涛,付启涛

(重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心,重庆 400044)

FENG Zhong-xue, PAN Fu-sheng, ZHANG Xi-yan, TANG Ai-tao, FU Qi-tao

(National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing
University, Chongqing 400044, China)

摘要: 通过图像分析技术定量分析 Mg₁₇Al₁₂ 相的大小和面积密度,并采用光学显微镜和扫描电镜观察 Mg₁₇Al₁₂ 相在 AZ61 镁合金半连续铸锭的边部与心部形貌及分布上的差异。结果表明:枝晶形态可以控制 Mg₁₇Al₁₂ 相的大小和分布,枝晶越发达 Mg₁₇Al₁₂ 相形态越细小分布越弥散。铸锭心部的 Mg₁₇Al₁₂ 比边部的细小弥散并且主要分布于枝晶间而边部的 Mg₁₇Al₁₂ 相主要群聚分布在晶界处,这与普通的永久模铸的结果相反。随着冷却速率增加, Mg₁₇Al₁₂ 相在共晶中所占比例增加,铸锭边部 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度比心部的高。另外固相反扩散对心部的 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度也有影响。

关键词: Mg₁₇Al₁₂; 冷却速率; 固相反扩散; 微观偏析

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0013-05

Abstract: Quantitative characteristics of the average size and the area fraction of Mg₁₇Al₁₂ phase were investigated in the center and the edge of the semi-continuously cast AZ61 alloy ingot by image analyzing technique. The differences of the morphology and the distribution of Mg₁₇Al₁₂ phase in the surface and the center regions were observed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The result shows that the morphology of dendrite controls the morphology and the distribution of Mg₁₇Al₁₂ phase, the more highly developed dendrite, the finer and the more disperse particles of Mg₁₇Al₁₂. The Mg₁₇Al₁₂ is finer and more disperse in the center region compared to the surface of the ingot and distributes mainly in the interdendritic area. However, in the surface region most of the Mg₁₇Al₁₂ particles cluster exhibits on grain boundary and this is contrast with the result of the permanent mould casting. The proportion of Mg₁₇Al₁₂ phase in the eutectic increases with the cooling rate and it is larger in area fraction in the surface region than that in the center of the ingot. In addition, the back-diffusion in the solid has an effect on the area fraction of Mg₁₇Al₁₂ in the center of the ingot.

Key words: Mg₁₇Al₁₂; cooling rate; back-diffusion in solid; cluster

AZ61(Mg-6%Al-1%Zn,质量分数,下同)是一种典型的商业变形镁合金,由于其较好的综合力学性能,在电子汽车等行业得到广泛应用^[1-4]。目前,商业化 AZ61 的铸锭一般采用半连续浇铸的方式。半连续浇铸工艺具有提高生产效率、减轻元素偏析和铸造缺陷并获得均匀细小的铸态组织的优势。但是随着铸锭的直径增大,由于半连续浇铸冷却速率快,造成铸锭边部和心部的冷却速率差异巨大,使铸锭边部和心部的组织出现明显的差异,对材料的铸态性能与均匀化后材料的加工性能都产生重要的影响^[5-7]。目前,对半连续浇铸的铸锭边部和心部的显微组织变化报道较为常

见^[8-10],但是主要是关于晶粒大小变化,而对于初生相在边部和心部特性上的差异及其形成机制还鲜有报道。由于半连续浇铸的过程与永久模铸造的浇铸和冷却方式的不同,造成组织分布上有明显差异,永久模的分析结果已不再适用。Leo Prakash^[11]等人研究发现使用高压铸造产生的 AZ91 铸锭,边部和心部的初生相的质量分数无明显变化,边部的初生相比心部的细小;Nave M D^[12]等人发现在采用永久模铸时,铸锭也呈现出相同的分布情况。本工作通过图像分析技术,连续统计了从边部到心部 AZ61 铸锭的 Mg₁₇Al₁₂ 相形貌、分布、大小、面积密度等,分析了 AZ61 半连续铸锭

中初生相在边部和心部特性上的差异,并探讨了初生相生长的机理和控制机制。

1 实验

实验材料采用商业 AZ61 镁合金半连续浇铸铸锭。合金在带铁坩埚的电阻炉中进行熔炼,采用 RJ-2 溶剂。在 760℃ 搅拌 2min 后静置 60min,冷却至 700℃ 进行浇铸,浇铸时采用 0.5%SF₆/CO₂ 混合气体作为保护气氛。结晶器孔径 φ130mm,冷却方式为循环水冷。合金实际成分采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱分析仪(X-ray Fluorescence, XRF)分析,所测合金化学成分见表 1。铸锭尺寸为 φ130mm×200mm,从边部和心部分别选取试样统计初生相的定量特性,试样尺寸为 10mm×10mm×10mm。合金铸态显微组织经粗磨、精磨、抛光、腐蚀后使用 Olympus BHM 金相显微镜(OM)进行观察,腐蚀剂采用 1.5g 苦味酸+25mL 乙醇+5mL 乙酸+10mL 蒸馏水。为了更细微地观察相的形貌和鉴别相的类别采用 ESCAN VEGA II LMU 钨灯丝扫描电子显微镜上 BSE 探头进行观察,工作电压 20kV,试样合金相成分和类别采用能谱(EDS)分析,试样前期处理为粗磨、精磨、抛光。采用 Image Pro Plus 软件统计第二相在边部和心部所占的面积百分比,统计用的图像采用扫描电镜的 BSE 探头拍摄的试样抛光截面(不经过腐蚀,这样可以减少由于表面不平所造成的统计误差)。统计的截面为边部和

心部区域内的随机截面。

表 1 AZ61 镁合金半连续铸锭的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of the semi-continuously cast AZ61 magnesium alloy ingot (mass fraction/%)

Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Mg
6.38	1.06	0.34	0.0031	0.0084	0.0008	0.065	Bal

2 实验结果

由 Mg-Al 合金相图^[13]可知,AZ61 合金的铸态组织由 α-Mg 固溶体与非平衡共晶 α-Mg+Mg₁₇Al₁₂ 和少量从 α-Mg 固溶体中析出的二次 Mg₁₇Al₁₂ 相组成^[14],由于半连续浇铸的冷却速率较快,过饱和固溶体来不及析出二次 Mg₁₇Al₁₂ 相,所以半连续铸锭的铸态组织中的 Mg₁₇Al₁₂ 主要为初生相。图 1 给出了铸锭铸态边部和心部的枝晶形貌的光学显微照片。由图 1 可见,在冷却速率较高的边部,枝晶形状趋于等轴状,没有发达的二次枝晶臂。而在冷却速率较慢的心部的枝晶,具有发达的二次甚至三次枝晶臂。这说明随着冷却速率的提高,枝晶从细小的树枝状开始向粗短状枝晶转变,枝晶间的共晶组织从细小的颗粒状向粗大的块状演化,分布也趋于群集在晶界处。图 2 可以看出,在边部有粗大的 Mg₁₇Al₁₂ 团聚在晶界特别是三角晶界附近,在枝晶间只分布有少量的颗粒状的 Mg₁₇Al₁₂,而心部的 Mg₁₇Al₁₂ 主要为颗粒状,均匀分布在枝晶间。

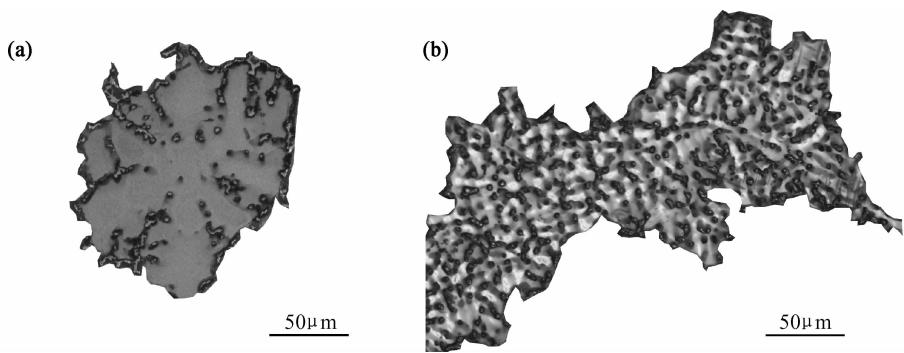
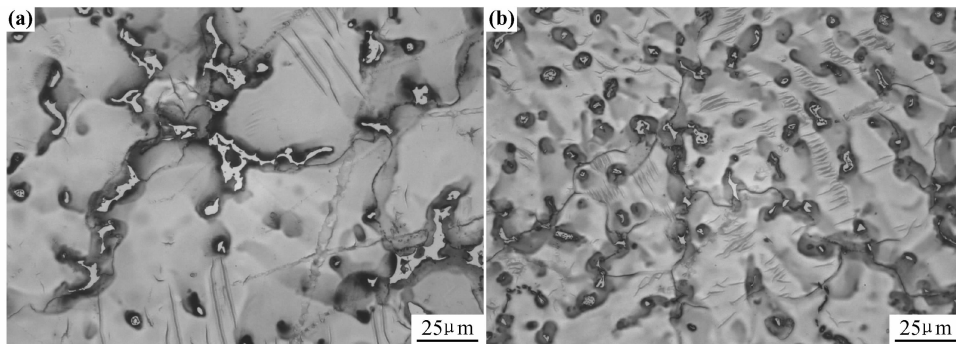
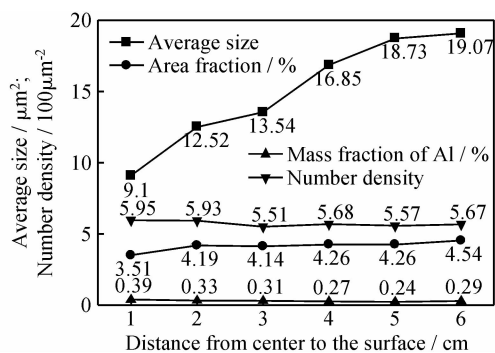


图 1 AZ61 铸锭边部和心部枝晶形貌 (a)边部;(b)心部

Fig. 1 Morphology of dendrite in different areas of AZ61 ingot (a)surface;(b)center

图 3 给出了从边部到心部 Mg₁₇Al₁₂ 相的平均尺寸、面积密度及数量密度的变化曲线,统计的数据表明,心部 Mg₁₇Al₁₂ 的平均尺寸是边部区域 Mg₁₇Al₁₂ 尺寸的 1/2,而数量密度心部为 0.39 比边部(0.29)高,说明心部比边部的颗粒细小均匀且数量多。图 3 的数据还表明边部 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度高于心部,心部的面积密度为 3.51%,而边部为 5.45%,面积密度在

心部和边部的差异较大,说明在铸锭的这两个地方,温度的冷却速率的差异较为明显。从心部到边部还采用 EDS 分析了铸锭不同区域内 Al 的平均质量分数,结果显示心部附近的 Al 质量分数比边部的要高 0.3%。虽然心部 Al 的质量分数较高,但是 Mg₁₇Al₁₂ 的面积密度却较少,这是由于心部共晶体中 Mg₁₇Al₁₂ 相所占的比例比边部的小,过冷液体中大部分 Al 元素在心

图2 Mg₁₇Al₁₂相在铸锭边部和心部的形貌 (a)边部;(b)心部Fig. 2 Morphology of Mg₁₇Al₁₂ phase (a)surface;(b)center图3 从铸锭心部到边部 Mg₁₇Al₁₂平均尺寸、面积密度、数量密度和 Al 元素含量的变化曲线Fig. 3 Variation of the average size, the area fraction, and the number density of Mg₁₇Al₁₂ and Al element from the center to the surface

部形成了共晶体中的 α-Mg。

如图 4 所示灰色的相即为共晶 α-Mg,从图像中可以直接看出心部的 α-Mg 的面积密度远远高于边部的共晶 α-Mg,这是由于边部比心部的冷却速率快,致使共晶体中 α-Mg 所占比例降低而引起的。

3 结果讨论

3.1 枝晶形貌对 Mg₁₇Al₁₂相特征的影响

枝晶的形貌主要取决于冷却速率和形核率, Nave^[12,15]等人认为随着冷却速率的提高,凝固界面前沿溶质富集,出现成分过冷,导致界面失稳,凝固界面形态从平面向胞状、粗枝、细枝界面转变。但是在图1(a)

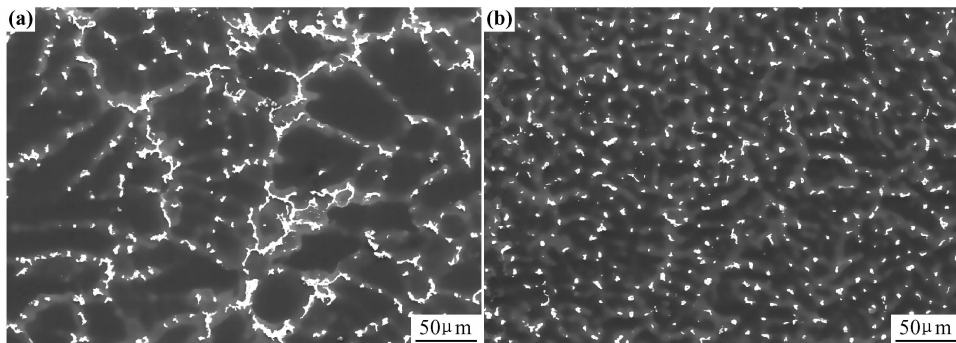


图4 富 Al 固溶体在心部和边部的分布与形貌(灰色相) (a)边部;(b)心部

Fig. 4 The distribution and morphology of aluminum-rich solid solution (gray phase) in different region of casting (a)surface;(b)center

中冷却速率较快的边部却出现了粗枝,而在较慢的冷却速率的心部的枝晶出现了细枝(图 1(b)),这与 Nave 观察到的组织形貌不同。出现这种现象的原因是由于半连续浇铸采用的冷却方式为循环水冷,半连续铸锭被拔出结晶器后,还会进行二次水冷,镁合金熔液冷却速率比永久模铸的方法要快。这时控制枝晶形貌的主要因素为形核率,根据 Turnbull 和 Fisher 推导

的形核率公式^[16]可知:

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{LC}^3 T_m^2}{3L_m^2 (\Delta T)^2 kT}\right) \quad (1)$$

式中: N 为原子个数; h 是普朗克常数; γ_{LC} 是表面自由能; ΔG_A 是析出相时穿越相界面的扩散激活能; k 是波尔兹曼常数; T_m 为平衡熔点; L_m 是融化潜热; ΔT 是过冷度; T 为温度。式(1)中的指数形式,可见,形核率

对过冷度 ΔT 非常敏感,当边部达到某一速率时,形核率将以指数方式增大。当镁熔液中存在大量的晶核时,这些晶核的长大阻止了定向枝晶的生长,并且在浇铸过程中液体的对流可能引起大量细长的枝晶的破碎和游离,促进晶粒形核,所以边部枝晶的枝晶臂较短且较粗。随着距镁锭表面距离的增大,凝固速率将显著减少,形核率降低,晶核有充足的时间和空间长大,所以心部的枝晶臂比较发达。

枝晶形貌对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形貌和分布都有很大的影响,如图 1~2 所示,心部的枝晶比较发达, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 主要分布于枝晶间,这是由于发达的枝晶臂减轻了凝固过程中枝晶间热和溶质的对流,在枝晶间形成狭小的封闭空间,决定了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的形核位置并限制了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的尺寸。而边部枝晶臂较为短小粗大,界面处容易发生溶质元素富集,从而在三角晶界处汇聚了大量过冷的溶质溶液,最终形成粗大的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相分布在晶界周围。与 Nave 文中 Mg-9Al 心部的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 形貌相似,Nave 认为这是冷却速率慢 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的形核率低所引起的^[12]。但是从本工作可以看出,影响 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 分布的主要因素是枝晶的形貌,枝晶形貌决定了溶质微观偏析区域的多寡。

3.2 冷却速率对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相特征的影响

冷却速率除了对枝晶的形核率有影响外还对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量有很大的影响。同时冷却速率还控制溶质的微观偏析,冷却速率越快,溶质的微观偏析就越显著。即快的冷却速率可以降低枝晶中溶质含量从而提高枝晶间和晶界区域内溶质的总量,对溶液的凝固途径产生重要的影响。图 5 给出了 Mg-Al 合金相图在共晶点区域内的图谱。在凝固过程中,当冷却速率较快时,过冷液体可能穿过双相区进入右边的过共晶区, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 形核先于共晶形核,从而消耗大量的溶质元素 Al,使过冷液体回到双相区发生共晶反应。假设在同一时间心部的温度为 T_1 而边部的温度为 T_2 ,边部的冷却速率比心部的快则 $T_1 > T_2$, T_2 偏离双相区的距离比 T_1 远,如图 5 所示,而形成的共晶中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 所占的比例比 T_1 高。所以从图 3,4 可以看出,边部的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的面积密度要比心部的多,而 $\alpha\text{-Mg}$ 的量心部比边部要多。并据文献报道, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在冷却速率较快的时候,其中 Al 含量会降低^[17],如图 5 虚线所示,表明当冷却速率达到一定程度,过冷液体可能穿过过共析区进入 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 单相区,大幅度提高 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的面积密度。

3.3 固相反扩散对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相特征的影响

永久模铸过程中,溶质元素会产生宏观的中心偏聚,而在半连续浇铸过程中,溶质元素偏析的情况是由

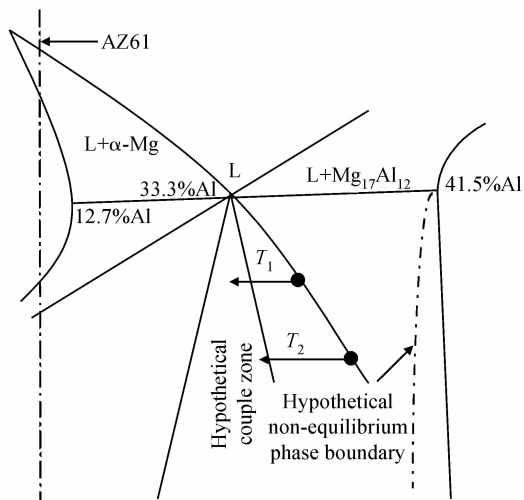


图 5 Mg-Al 相图中共晶点区域局部图^[12]

Fig. 5 A view of the around eutectic point in the Mg-Al phase diagram^[12]

合金元素的扩散和补缩流动两个过程控制。图 3 显示边部和心部溶质 Al 质量分数差异很小,说明合金元素的偏析与补缩流动的溶质通量相似。在半连续浇铸凝固过程中补缩流动比永久模铸显著,降低了铸锭的宏观偏析程度,使半连续铸锭中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的数量密度边部大于心部成为可能。除了宏观偏析外,固相反扩散对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的面积密度的影响也很明显。在心部由于枝晶比较发达且枝晶臂细小,细小的枝晶阻碍了热流和溶质的对流,使枝晶间区域内温度较高,这时在固体中的扩散系数较大,而且在心部的冷却速率比边部缓慢得多,使凝固的时间更长,为固相反扩散提供了充足时间,所以在心部固相反扩散是不能忽视的^[18,19]。在不考虑固相反扩散的情况下,非平衡状态下枝晶间和晶界处的共晶含量的计算可以利用 Scheil 方程^[20]:

$$f_E = \left(\frac{C_E}{C_0} \right)^{1/(k-1)} \quad (2)$$

式中: f_E 为共晶的质量分数; C_E 为共晶中的 Al 元素含量(33.3%Al); C_0 为 Al 在基体中的平均含量(6%Al); k 为溶质分配常数(≈ 0.353); $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相质量分数的计算方程为:

$$f_{\beta-w\%} = \frac{C_E - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot f_E \quad (3)$$

式中: $f_{\beta-w\%}$ 为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 质量分数; C_α 为共晶中 $\alpha\text{-Mg}$ 中的 Al 含量(12.6%Al); C_β 为共晶 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 中的 Al 含量(41.5%Al)。

$\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的体积密度为:

$$f_\beta = \frac{\bar{\rho} f_{\beta-w\%}}{\rho_\beta} \quad (4)$$

式中: f_β 为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的体积密度; $\bar{\rho}$ 为 AZ61 合金的

的平均密度($\approx 1.8 \text{ g/cm}^3$); ρ_{β} 为 Mg₁₇Al₁₂ 质量密度($\approx 2.1 \text{ g/cm}^3$)。计算结果显示 Mg₁₇Al₁₂ 相的体积密度为 4.77%, 根据德莱赛定律^[21] 相的体积密度与面积密度相等, 即 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度为 4.77%, 与图像分析的 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度相比, 心部的面积密度为 3.51% 低于 Scheil 计算结果, 这主要是由于心部发生固相反偏析所造成的。但是随着冷却速率的提高, 扩散时间减少, 不利于固相的反扩散, 且较快的过冷度可以增加 Mg₁₇Al₁₂ 相的含量, 所以边部的面积密度比 Scheil 计算结果低的程度要比心部小。

4 结论

(1) 由于冷却速率过高, 随着冷却速率的增加, 枝晶的形核率以指数增长, 枝晶形态由发达的细枝状转变为欠发达的粗枝状, 与普通模铸中枝晶形态的变化趋势不同。枝晶的形态决定了 Mg₁₇Al₁₂ 相的大小和分布, 发达的枝晶为 Mg₁₇Al₁₂ 相形核在枝晶间提供更多细小而弥散的位置, 所以 Mg₁₇Al₁₂ 相比边部细小而弥散。而在边部枝晶没有发达的枝晶臂, Mg₁₇Al₁₂ 相分布在枝晶间的数量减少, 趋向于在晶界处分布且具有群聚的趋势。

(2) 随着冷却速率增加, Mg₁₇Al₁₂ 相在共晶体中所占比例增加, α -Mg 的面积密度减少。铸锭边部 Mg₁₇Al₁₂ 相的面积密度比心部的高。且较高的冷却速率减低了枝晶中溶质的固溶量, 增加了溶液中溶质含量, 提高了 Mg₁₇Al₁₂ 的面积密度。

(3) 较低的冷却速率有利于固体中溶质元素的反扩散, 所以心部 Mg₁₇Al₁₂ 相的体积密度比未考虑反扩散的 Scheil 计算结果低。相反, 边部 Mg₁₇Al₁₂ 在共晶体中所占比例的增加, 提高了 Mg₁₇Al₁₂ 的体积密度, 降低了反扩散的影响程度。

参考文献

- [1] 黄海, 黄维刚. AZ61 镁合金的动态力学性能与显微分析[J]. 材料工程, 2009, (11): 51—54.
- [2] KAINER K U. Magnesium Alloys and Their Applications [M]. Germany: Wiley-VCH Publication, 2006. 3—9.
- [3] KAISER FRANK. Magnesium Alloys and Technology [M]. Germany: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA Publication, 2003. 72—90.
- [4] AVEDITION M M, HUGH BAKER. Magnesium and Magnesium Alloys [M]. USA: ASM International Publication, 1999. 266—267.
- [5] GUAN S K, WU L H, LIU J. Proceedings of the Fifth International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing [C]. Beijing: China Academic Journal (CD-Rom Version) Electronic Magazine, 1994. 723—728.
- [6] WU L H, MA Q C. Purification and homogenization in semi-continuous casting AZ70 Mg-alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(4): 298—300.
- [7] WU L H, MA Q C. Current situation of study and development prospect of magnesium and magnesium alloys [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010, (1): 1—5.
- [8] ZHAO K Y. Effects of Ce on microstructure of semi-continuously cast Mg-1.5Zn-0.2Zr magnesium alloy ingots [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2010, 20 (S2): 324—330.
- [9] GUAN S K. Hot forge ability and die forging forming of semi-continuous casting AZ70 Mg-alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2008, 18: 187—191.
- [10] 杨志强. 半连续铸锭尺寸对 Al-6.5Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金铸态组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2009, 499(1—2): 17—20.
- [11] LEO PRAKASH D G, DORIS REGENER. Quantitative characterization of Mg₁₇Al₁₂ phase and grain size in HPDC AZ91 magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461 (1—2): 139—146.
- [12] NAVE M D, DAHLE A K, STJOHN D H. Proceeding Magnesium Technology 2000 [C]. USA: The Minerals, Metals and Materials Society, 2000. 233—250.
- [13] NAIR K S, MITTAL M S. Rare earths in magnesium alloys [J]. Mater Sci forum, 1988, 30: 89—104.
- [14] 潘复生, 韩恩厚. 高性能变形镁合金及加工技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 59—60.
- [15] 徐才录. 凝固条件和镁对 Al-Si11.0 合金组织的影响 [J]. 材料工程, 1999, (1): 85—90.
- [16] DAVIS G J. 凝固与铸造 [M]. 舒震, 译. 北京: 机械工业出版社, 1981. 120—140.
- [17] BARBAGALLO S, LAUKLI H I, LOHNE O, et al. Divorced eutectic in a HPDC magnesium-aluminium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378 (1—2): 226—232.
- [18] 刘刚, 刘林, 赵新宝, 等. 一种镍基单晶高温合金的高温梯度定向凝固组织及枝晶偏析 [J]. 金属学报, 2010, 46(1): 77—83.
- [19] XIAO X Y, WANQI J. Controlled melting process of off-eutectic alloy [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (2): 415—422.
- [20] ZHUA T P, CHEN B, WEI G. Effect of cooling conditions during casting on fraction of β -Mg₁₇Al₁₂ in Mg-9Al-1Zn cast alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 501 (2): 291—296.
- [21] 余永宁, 刘国权. 体视学: 组织定量分析原理和应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 20—23.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50725413); 国家重大基础研究项目 (973) (2007CB613704); 重庆市委项目 (2010CSTC-HDLS)

收稿日期: 2011-01-20; **修订日期:** 2011-11-11

作者简介: 冯中学 (1986—), 男, 博士, 主要从事第二相对镁合金变形性能的影响方面的研究, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院 (400044), E-mail: fzxue2003@163.com

通讯作者: 潘复生 (1962—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能镁合金方向研究, 联系地址: 重庆大学 A 区综合实验大楼 310 室 (400044), E-mail: fspan@cqu.edu.cn