错基非晶合金准静态循环加载过程 滞弹性行为的反速率依赖性

韩振华¹,孙劲松²,杨 鑫¹,康新婷³,张国君¹,张长军²

(1. 西安理工大学,陕西 西安 710048)
(2. 长安大学,陕西 西安 710069)
(3. 西北有色金属研究院,陕西 西安 710016)

摘 要:在几何抑制条件下,对锆基块体非晶试样进行不同加载速率的室温准静态循环加载-卸载压缩实验。结果发现,合金 存在明显的滞弹性行为、且滞后环面积与加载速率成反比,这与弹性应力诱发的微观结构演化有关。由于弹性应力诱发的结 构演化与剪切带的空间增殖密切相关,因此循环加载能量消耗可用于描述锆基块体非晶合金的剪切带空间增殖能力。

关键词: 块体非晶合金; 塑性变形; 剪切带; 滞弹性; 自由体积

中图法分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)09-2577-06

块体非晶合金具有高强度、高硬度、高弹性变形能 力等特异的力学性能,但是在室温加载过程中却基本上 没有明显的塑性变形能力,特别是在拉伸载荷作用下更 是表现出明显的脆性断裂,这是制约其作为结构材料应 用的重要瓶颈^[1]。非晶合金的室温宏观塑性变形是通过 剪切带(shear bands, SBs)方式进行的,其特征是塑性变 形集中于剪切带内部以及断裂沿剪切带发生,合金的脆性 与这种高度局域化的不均匀变形行为密切相关[2]。近年 来,国内/外的研究重点侧重于通过成分优化设计^[3,4]、几 何尺寸约束^[5,6]以及预处理^[7,8]等来提高非晶合金的塑性 变形能力。前期的研究结果均表明:非晶合金室温塑性 变形能力的提高必须通过形变过程剪切带的空间增殖来 实现。但是值得注意的是,这些实验方法具有很大的试 探性,相关的剪切带增殖机制在理论上尚未形成一致的 认识,因此对于非晶合金中剪切带增殖机制的研究,就 成为推进其实际工程应用的核心问题之一。

滞弹性是材料的主要力学特性之一。材料的这种非 弹性行为一般主要取决于材料的初始微观原子结构及应 力作用下的结构演化能力^[9]。关于非晶合金滞弹性的研 究,前期研究者主要集中在较高温度且承受较低应力, 发生均匀塑性变形时的滞弹性形变行为^[10]。近来,Ye 等人^[11]利用纳米压入仪,研究了Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀非晶合 金微纳米柱状试样在室温、高频循环加载过程中的力学 响应,发现合金呈现出明显的滞弹性形变行为。经过分 析,研究者认为在塑性流变发生前的表观弹性范围,非 晶合金中的自由体积与原子团簇一起对外部的加载过程 如何响应,对于剪切带的萌生是非常重要的,并强调由 这一思路出发,有可能为提高非晶合金的塑性提供新的 思路。虽然上述研究证明了非晶合金室温屈服前滞弹性 行为的存在,但是,对于块体试样的室温塑性变形,在 所获得的应力一应变曲线上鲜有发现上述滞弹性形变现 象,其原因是由于在铸态块体非晶合金试样中会存在铸 造缺陷及/或表面缺陷,在加载过程中,这些缺陷处将产 生应力集中^[12,13]。

本研究选择典型的 Zr 基块体非晶合金,利用宏观 试样的力学性能实验方法来研究块体非晶合金的滞弹性 行为,探索上述现象与合金剪切带空间增殖能力之间的 联系。

1 实 验

本研究以 Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (Vit. 105)为研究对 象,利用电弧熔炼法,在钛净化、氩气气氛保护下,熔 炼纯度为 9.99 %的 Zr、纯度为 99.99 %的 Cu、 Ni、Al 及 Ti 高纯金属,制备母合金铸锭。为使铸锭的化学成分 均匀,在电弧熔炼过程中,对合金熔体施加电磁搅拌, 且反复重熔 4 次以上。通过铜模吸铸法制备直径为 Φ2 mm 的柱状试样,利用 X 射线衍射实验 (XRD, D/MAX 2400 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 射线)及透射电子显微镜

收稿日期: 2016-11-15

基金项目:国家自然科学基金(51401160,51504191);中国博士后基金(2015M582688);陕西省自然科学基础研究计划(2015JQ5169, Z10-03081);陕西省教育厅专项科研计划(14JK1533)

作者简介:韩振华,男,1981 年生,博士,西安理工大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710048,电话: 029-82334580, E-mail: hanzhenhua@xaut.edu.cn

(TEM, JEM-200CX)证实所制备试样具有完全非晶态 组织。在良好的水冷条件下,利用金刚石砂轮切割机, 分别在试样上直接切取高径比为(*H/D*)0.6的力学性能 测试试样,利用专用夹具将试样上、下端面磨平,并保 证两个端面与纵轴的垂直度。

采用小高径比试样的几何约束压缩试验方法[13],在 非晶合金的室温滞弹性行为。压缩试验在螺杆驱动的 SUNS CMT5105 万能力学性能试验机上进行,所采用的 具体循环加载模式如下:首先将小高径比试样加载到8% 的工程应变,然后卸载到 500 N(为了确保试样在反复 加载-卸载过程中不产生轴向位移),第2次加载使工程 应变增加4%后、再卸载到500N,这样实现9次循环加 载和44%的总工程应变。压缩实验的加载速率也通过压 头位移速率来改变,压头的位移速率选择了3种,分别 为 0.01, 0.1 及 1.0 mm/min, 相应的初始应变速率分别 为1.39×10⁻⁴、1.39×10⁻³及1.39×10⁻² s⁻¹。试样的应变数 据通过加持在试样上下端面的应变仪获得。另外,选择 经 T6 处理的 7075 铝合金(显微组织特征为 GP 区+η'+η) 作为参比试样,分别在 0.01, 0.1 及 1 mm/min 3 种加载 速率下进行相同程序的循环加载实验,试样尺寸为 ϕ 3.6 $mm \times 2.16 mm_{\circ}$

利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM -7000F 型 扫描电子显微镜)观察经压缩测试后试样侧面的剪切带 形貌。通过差式扫描量热分析(DSC,法国 SETATAM 公司生产的 Labsys TG/DSC 复合型热分析仪,温度误差 <1.0 ℃=实验来研究非晶合金的热特性,样品质量为 (30±0.1) mg,加热速率为 0.667 K/s,保护气体为高纯 氩气(纯度为 99.99%),气流量控制在 25~30 mL/min。 利用 DSC 测试自由体积的具体方法见文献[14]。对经过 抛光的不同尺寸试样,利用 MH-5 型显微硬度计,沿吸 铸方向进行维氏硬度测试(载荷为 1000 g,保持载荷时 间为 15 s)。

2 结果与分析

图 1a 为不同加载速率时 Vit. 105 合金试样在循环加 载模式下的真应力-应变 (σ - ε)曲线。图 1b 分别为第 1、 第 5 及第 9 次循环压缩加载 σ - ε 曲线的局部放大。由图 可以看出,即使在本研究的准静态加载条件下,试样在 循环加载过程中也表现出明显的滞弹性行为,反映了应 力-应变曲线上的滞后回线,Lee 等人^[15]对 Zr₄₄Ti₁₁Cu_{9.8}-Ni_{10.2}Be₂₅块体非晶合金的准静态压缩循环加载试验也报 道过类似的现象。图 1b 中滞后回线面积为加载-卸载循 环过程中的能量消耗 ΔE ,与材料内耗 Q^{-1} 具有类似的物 理意义,只是内耗 Q^{-1} 测定时材料的应变量一般较小, 因此,可用 ΔE 的大小表征材料的滞弹性行为。图 1c 为 3 种加载速率下 ΔE 与真应变 ε 的关系,可以看出,不同 加载速率下合金的循环加载过程中,能量消耗 ΔE 均随 应变量 ε 的增加而增大;在相同应变量条件下, ΔE 的大 小与加载速率有关,表明能量消耗 ΔE 类似于传统晶体 材料的滞弹性内耗(弛豫型内耗)。值得注意的是,在 应变相同时,加载速率的增加反而引起 ΔE 的减小,即 滞弹性的下降,这与传统晶体合金滞弹性内耗随加载速 率的增加而增大相反^[16]。虽然 Ye 等人^[11]发现,在较高 的加载速率时,非晶合金的滞弹性也会增大,然而,在 本研究的较低加载速率范围内,非晶合金的滞弹性行为 却与加载速率成反比。

图 2 为 7075 铝合金循环加载试验的真应力-应变 (σ-ε)曲线。对图 2a 所示 σ-ε 曲线中的第 1、第 5 及第 9 个循环加载进行局部放大,如图 2b 所示。由图可以看 出,在不同的加载速率下,7075 合金在循环压缩加载模 式下也呈现出明显滞弹性形变行为。图 2c 为 3 种加载速 率下 ΔE 与真应变 ε 的关系,由图可以看出,在不同的 加载速率下,加载-卸载循环过程中的能量消耗 ΔE 均随



- 图 1 不同加载速率时 Vit. 105 合金试样在循环压缩加载模式下的 σ-ε 曲线:第1、第5及第9次循环压缩加载 σ-ε 曲线的局部放大: ΔE 与 ε 的关系
- Fig.1 True strain-stress curves (a) in the cyclic loading compression tests at different cross-head displacement rates; the enlarged portions corresponding to the 1st, 5th and 9th cycles (b), and the relationship between ΔE and true strain (c)



图 2 不同加载速率时 7075Al 合金试样在循环压缩加载模式下的 σ-ε 曲线;第 1、第 5 及第 9 次循环压缩加载 σ-ε 曲线的局部放大; ΔE 与 ε 的关系

Fig.2 Comparison of the true strain-stress curves of 7075 aluminum alloy in the cyclic loading compression tests at different cross-head displacement rates (a), The enlarged portions corresponding to the 1st, 5th and 9th cycles (b), and The relationship between ΔE and true strain (c)

应变量 ε 增加而增大, 这与 Vit. 105 合金的变化趋势 (图 lc 所示) 是一致的, 然而, 在相同应变量的条件下, ΔE 是随加载速率的增加而增大, 这与晶体合金滞弹性内耗随加载速率的基本变化规律一致^[16]。因此, 根据上述对已知变形行为晶体合金的测试结果, 可以认为, 在图 lc 所示较低加载速率范围内的循环加载过程中, Vit.105 合金试样 ΔE 与加载速率的反比关系是合金的本征特性。

根据 Ye 等人^[11]的研究结果,非晶合金微米柱状试 样在循环加载过程中表现出的滞弹性形变行为与加载速 率密切相关:加载速率越高、滞后回线的面积越大,这 与传统晶体合金的内耗随加载速率变化基本趋势是一致 的^[16]。然而,在本研究的加载速率范围内,加载速率的 增加反而引起了 Vit.105 合金滞后回线面积的减小,即 循环加载过程中能量消耗 Δ*E* 的降低。值得一提的是, Ye 等人采用的加载频率范围约为 0.1~300 Hz^[11]。根据图 3 所示的本研究采用 3 种加载速率时的循环加载周期, 可以确定相应加载速率所对应的加载频率范围仅为



图 3 不同加载速率时的载荷-时间曲线及位移-时间曲线

Fig.3 Comparison of the load-displacement curves in the cyclic loading compression tests at different cross-head displacement rates: (a) 0.01 mm/min, (b) 0.1 mm/min, and (c) 1.0 mm/min

5×10⁴~5×10² Hz,也就是说,与传统的晶体合金循环 加载相比、或者与较高频率下循环加载的非晶合金相比, 在较低加载频率下的循环加载过程中,非晶合金表现出 能量消耗 ΔE 与加载频率成反比的滞弹性行为。由于不 同加载速率下,试样在相同应变量时的真应力值也是非 常接近的(图 1a 所示),因此,上述能量消耗 ΔE 与加 载速率的反比关系,应该与不同加载速率时应力作用时 间的差异有关。

研究表明^[17-20],作用于非晶合金的应力甚至在远低 于其整体屈服应力时,也会诱发其微观结构发生演化, 比如 STZs 结构的重构。近来,Lee 等人通过宏观试样的 准静态压缩试验,将 Cu₆₅Zr₃₅ 非晶合金在室温下加载至 低于其屈服强度的应力水平(约为屈服强度的 90%), 并保持载荷一定时间后发现,合金中虽然没有产生剪切带,但发生了微量永久变形^[18]。经过分析,Lee 等认为上述微量变形的发生与弹性应力诱发合金的结构无序化 有关,且伴随自由体积的增加^[19,20]。基于此,在塑性流 变过程可以将应力作用下的非晶合金材料分为两个区 域:一个是容纳塑性应变的剪切带区域,另一个是在应 力作用下仅发生弹性变形的剪切带外部区域^[21]。由于剪 切带的空间增殖需要在剪切带外部区域进行,因此,在 非晶合金塑性流变过程中,剪切带外部区域的微观结构 变化应该会对剪切带的空间增殖能力产生影响。

为了研究剪切带外部区域的结构演化特性,对与图 1 具有相同尺寸的非晶试样(*d*=2 mm, *H*=1.2 mm, *H*/*d*= 0.6)进行室温弹性压缩实验,压缩载荷接近试样表观屈 服强度(约1850 MPa)。其中,保持载荷对应图 1a 所示 3 种加载速率下、循环加载-卸载模式对应完成第 9 次循环 所需时间。在该加载模式下,由弹性应力诱发微观结构 演化应该与非晶合金在塑性变形过程中剪切带外部区域 的结构演化具有相同的演化趋势。

图 4a 为铸态及经弹性加载试样的连续加热 DSC 曲线 (加热速率为 0.667 K s⁻¹),图 4a 中插图为相应试样在 玻璃转变温度前的结构弛豫放热峰,即 ΔC_p -T 曲线。由 图可以看出,随着弹性保载时间的延长,放热峰的面积呈 明显下降趋势。通过对 ΔC_p -T 曲线包裹的面积积分,可 以得到不同试样的结构弛豫焓变值 ΔH_r 的变化趋势,如图 4b 所示,由图可以看出, ΔH_r 值随着弹性保载时间的延长 而增加,这与之前的研究结论一致^[21]。也就是说,在室 温压缩条件下,弹性应力诱发了自由体积的增加。另外, 显微硬度测试结果表明,自由体积的增加导致了试样发生 明显的软化,且软化趋势与上述自由体积变化相对应。

3 讨 论

已有的观点普遍认为^[11,22,23],非晶合金的滞弹性行 为与其微观结构有关。为了描述非晶合金微米柱状试样 的动态力学行为,Ye等人^[11]提出了非晶合金核-壳原子 模型,认为非晶合金的微观结构是由软的"自由体积核" 区域及包围在该区域外部、由原子团簇组成的"弹性壳" 区域所组成。假设"自由体积核"区域的材料遵循牛顿 流变行为,就可将非晶合金看作为一种 Kelvin 型粘弹性 固体,那么,核-壳原子模型就可转化为等效粘弹性模型, 即可以将非晶合金微米柱状试样看作是由一弹性模量为 *E*eff 的弹簧及粘度系数为 ηeff 的阻尼器并联而成。

基于等效粘弹性模型,非晶合金微米柱状试样的动态力学行为控制方程式可以表示为:

$$\frac{4P(t)}{\pi\Phi_{t}^{2}} = \frac{(1-\chi)E}{h_{s}}\Delta(t) + \frac{\chi\eta}{h_{s}}\frac{d\Delta(t)}{dt}$$
(1)



- 图 4 Vit.105 合金经弹性压缩加载不同时间后的 DSC 曲线(加热 速率 0.667 K/s), 插图为相应的 ΔCp-T 曲线;结构弛豫焓变 值 ΔHr、维氏硬度 HV 与弹性保载时间 t 的关系
- Fig.4 DSC curves for the as-cast and elastic held specimens at a heating-rate of 0.667 K/s (Inset shows the apparent specific heat data ΔC_p below glass transition temperature (T_g) calculated from the corresponding DSC scans (a) and the relationship between $\Delta H_t/HV$ and elastic holding time (b)

式中, P(t)、 $\Delta(t)$ 、 $\Phi_t Q h_s 分别为载荷、微米柱状试样的$ 位移、微米柱状试样的顶部直径及高度, E 为平均杨氏 $模量, <math>\chi$ 为非晶合金中软的"自由体积核"的面积分数, 应该与合金中的自由体积的含量或 STZ 体积成正比。对 于不同频率下所获非晶合金载荷-位移滞弹性曲线,通过 式(1) 拟合后,就可以确定式中的 χ 值。由式(1) 还 可以看出,非晶合金中自由体积含量的增加或 STZ 体积 的增大,使 χ 值增大,右侧第2项(阻尼器项)的数值 增加,使合金的滞弹性越严重。

基于上述分析,对本研究的准静态循环加载过程中, 块体非晶合金表现出的反滞弹性行为解释如下:图1所 示的循环加载压缩变形过程中,非晶合金的微观结构由 于应力的作用是在不断变化的,这种变化表现为自由体 积的增加,即式(1)中的参数 χ 并非常数,而是一时间 的函数 $\chi(t)$ 。对于本研究的加载速率所对应的加载频率 范围(5×10⁴~5×10⁻² Hz),在较低的加载速率下,循 环加载过程中应力的作用时间更长,合金微观结构的变 化会更加显著, 尤其是对于弹性应力作用下的剪切带外 部区域材料,合金微观结构变化的"累积效应"使式(1) 中的 χ(t)值增大,因而合金在循环加载过程中的能量消 耗 ΔE 增大,呈现出显著的滞弹性行为。也就是说,在 较低加载速率下非晶合金的高滞弹性行为是由于合金在 循环加载过程中经历了更长时间的应力作用、导致合金 的微观结构发生了显著变化所致。反之,在较高的加载 速率下,应力作用的时间较短,应力诱发非晶合金微观 结构变化的"累积效应"不明显,导致合金在循环加载 过程中的 ΔE 减小,滞弹性降低。另外,由图 1c 可以看 出,在本研究的3种加载速率下,Vit.105合金的能量消 耗 ΔE 值均随循环加载次数的增加而增大,这也应该是 与上述应力诱发合金微观结构变化的"累积效应"有关 的。在 Ye 等人^[11]的研究中,对非晶合金循环加载的频 率要高的多,合金在循环加载过程中的应力诱发微观结构 变化应该是不显著的,式(1)中的参数 就取决于合金 的初始自由体积含量或初始 STZ 体积大小,因而,非晶 合金表现出了与传统晶体合金材料类似的滞弹性行为。

图 5 为 0.01 及 1.0 mm/min 两种加载速率的循环加载模式下,对应于图 1 中第 5 次循环加载后 Vit.105 合金试样的侧面剪切带形貌。由图可以看出,两种加载速率的试样剪切带也具有不同的特征,加载速率为 0.01 mm/min 试样上的剪切带密度明显高于加载速率为 1.0 mm/min 试样上的剪切带密度。



- 图 5 不同加载速率的循环加载模式下、对应于图 1 中的第 5 次 循环加载后 Vit. 105 合金试样的表面形貌 SEM 照片
- Fig.5 SEM images showing the side views of the specimens after the cyclic compressive deformation at the displacement rates of 0.01 mm min⁻¹ (a) and 1 mm min⁻¹ (b)

图 5 的实验结果与 2 种加载速率下合金的滞弹性行为相联系可以发现,加载速率为 0.01 mm/min 试样上高的剪切带密度与该试样在循环加载过程中所呈现出较大的能量消耗 ΔE 值是相对应的,即较大的能量消耗 ΔE 值意味着合金具有较高的剪切带的空间增殖能力,这与之前的研究结论一致^[21],而因 ΔE 值可以作为一种参数,来表征块体非晶合金的剪切带空间增殖能力:能量消耗 ΔE 值越高,块体非晶合金的剪切带空间增殖能力也越强。事实上,Lee 等人^[15]在研究预变形对 Zr₄₄Ti₁₁Cu_{9.8}-Ni_{10.2}Be₂₅块体非晶合金的韧化机制时,也注意到了循环加载过程中能量消耗 ΔE 与合金塑性变形能力及断裂行为之间的联系。

4 结 论

 在小高径比试样的循环加载宏观压缩变形过程中,块体非晶合金表现出滞弹性行为,循环加载过程的 能量消耗 ΔE 值与加载速率成反比。

2) 在块体非晶合金的塑性流变过程中,剪切带外部 区域的材料也会发生弹性应力诱发的微观结构演化,使 合金的自由体积含量增加。块体非晶合金的滞弹性行为 与合金的弹性应力诱发微结构演化有关,因而表现出加 载速率的依赖性。

 3) 锆基非晶合金循环加载过程中的能量消耗 ΔE 值 与剪切带空间增殖能力密切相关,能量消耗 ΔE 值越高, 合金的剪切带空间增殖能力也越强。

参考文献 References

- [1] Byrne C J, Eldrup M. Science[J], 2008, 321: 502
- [2] Chen M W. Annual Review Materials Research[J], 2008, 38: 445
- [3] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. Materials Science and Engineering[J], 2013, 74: 71
- [4] Jiang W H, Liu F X, Liaw P K. Applied Physics Letter[J], 2007, 90(18): 181 903
- [5] Jiang W H, Fan G J, Liu F X et al. International Journal of Plasticity[J], 2008, 24(1): 1
- [6] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q et al. Applied Physics Letters[J], 2006, 88: 122 106
- [7] Qiao J W, Wang S, Zhang Y et al. Applied Physics Letters[J], 2009, 94: 151 905
- [8] Liu Y H, Wang G, Wang R J et al. Science[J], 2007, 315: 1385
- [9] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids[M]. New York: Academic Press, 1972
- [10] Berry B S. *Elastic and Anealstic Behavior in Metallic Glasses*[M]. Marerial Park, OH: American Society for Metals, 1978: 161
- [11] Ye J C, Lu J, Liu C T et al. Nature Materials[J], 2010, 9: 619

- [12] Huang Y J, Shen J, Sun J F. Applied Physics Letter[J], 2007, 90(8): 081 919
- [13] Wu W F, Han Z, Li Y. Applied Physics Letter[J], 2008, 93: 061 908
- [14] Han Z H, He L, Hou Y L et al. Intermetallics[J], 2009, 17: 553
- [15] Lee M H, Das J, Lee K S et al. Intermetallics[J], 2010, 18: 1902
- [16] Nieh T G, Nix W D. Metallurgical and Transactions A[J], 1986, 17: 121
- [17] Yang B, Riester L, Nieh T G. Scripta Materialia[J], 2006, 54(7): 1277

- [18] Lee S C, Lee C M, Lee J C et al. Applied Physics Letters[J], 2008, 92: 151 906
- [19] Park K W, Lee C M, Lee M R et al. Applied Physics Letters[J], 2009, 94: 021 907
- [20] Park K W, Lee C M, Wakeda M et al. Acta Materialia[J], 2008, 56(19): 5440
- [21] Han Z H, Li X P, He L et al. Intermetallics[J], 2011, 19: 942
- [22] Spaepen F. Acta Metallurgica[J], 1977, 25(4): 407
- [23] Argon A S. Acta Metallurgica[J], 1979, 27(1): 47

Paradoxical Phenomena in Quasi-static Cyclic Loading-unloanding Compression Tests of Zr-based Bulk Metallic Glasses

Han Zhenhua¹, Sun Jinsong², Yang Xin¹, Kang Xinting³, Zhang Guojun¹, Zhang Changjun²

(1. Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China)

(2. Chang'an University, Xi' an 710069, China)

(3. Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi' an 710016, China)

Abstract: The anelasticity behavior of Zr-based bulk metallic glasses was investigated in geometrically constrained quasi-static cyclic loading-unloading compression tests. The results demonstrate that the dissipative energy during cycle loading is in inverse proportion to the cross-head displacement rate used, and the anelasticity behavior has close correlation with the elastic stress-induced microstructure evolution. The dissipative energy during cycle loading in BMGs could be also used as a parameter to characterize the spatial multiplication ability of shear bands. The larger dissipative energy implies the higher spatial multiplication ability of shear bands.

Key words: bulk metallic glass; plastic deformation; shear bands; anelasticity; free volume

Corresponding author: Han Zhenhua, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82334580, E-mail: hanzhenhua@xaut.edu.cn