

# 第一性原理计算 Cu 元素含量对高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的影响

王兰馨<sup>1</sup>, 姚 山<sup>1</sup>, 温 斌<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(2. 燕山大学 亚稳材料国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 采用第一性原理密度泛函理论, 结合平面波赝势和广义梯度近似 (GGA), 用虚拟晶体近似 (VCA) 的方法建立晶体结构模型, 计算了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的结构性能、弹性性能和生成热。计算结果表明, 高熵合金的密度随 Cu 元素摩尔含量的增大而增大, 晶格常数在 Cu 元素摩尔含量为 1.5 时最小。Cu 元素的摩尔含量并不能改变高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的力学稳定性。生成热随着 Cu 元素摩尔含量的增大而减小, 但皆为负值。表明高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 在热力学条件下是稳定的。

**关键词:** 高熵合金; 晶体结构; 生成热; 密度泛函理论

**中图分类号:** TG146.2+1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)03-0635-05

多主元高熵合金设计理念是在 20 世纪 90 年代开始提出的, 是在传统多元合金设计思想的基础上对传统合金发展框架的突破而形成的一种新的合金发展思路<sup>[1-5]</sup>。研究发现, 高熵合金体系体现出一种多元素集体效应而表现其高熵特色<sup>[6]</sup>, 原子排列混乱, 又呈现出简单的结晶相<sup>[7]</sup>。高熵不但有助于合金微结构的简化, 而且会使微结构倾向于纳米化及非晶化<sup>[2,4]</sup>。高熵效应会促进元素间的混合, 形成简单的体心立方结构或面心立方结构, 从而抑制脆性金属间化合物的形成。由于多主元高熵合金的特性是多个主要元素的共同体现, 因此具有很多传统合金所不具有的优异性能<sup>[8-10]</sup>, 如高硬度、高强度、耐热性、耐腐蚀等, 因此具有很高的学术研究价值和极大的应用发展空间。但是, 目前国内外对高熵合金的研究大都集中在制备方法及微观结构上, 如通过机械合金化合成 AlFeTiCrZnCu 高熵固溶体<sup>[11]</sup>; 高熵合金 FeCoCuNiSn<sub>x</sub> 微观结构的研究<sup>[12]</sup>; 高熵合金 CoCrFeNiCuAl 的退火结构及性能演变<sup>[13]</sup>等。由于高熵合金的合成过程比较复杂, 特别是稍稍改变组元含量更难控制, 因此对其物理化学性能的研究结果非常有限。第一性原理计算方法不需要任何参数, 只需要一些基本的物理常量就可以得到体系基态的基本性质。其中的密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 在研究分子和凝聚态

的性质中应用非常广泛。如第一性原理计算 Al-Ni 系金属间化合物的性质<sup>[14]</sup>, Ni-Ta 系金属间化合物的性质<sup>[15]</sup>等。因此, 本研究采用第一性原理密度泛函理论和平面波赝势的方法计算高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的结构性能、弹性性能、生成热等性质。其中  $x$  表示 Cu 元素的摩尔含量, 分别为 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 其余金属元素的摩尔含量均为 1。

## 1 计算方法

本研究的第一性原理密度泛函理论计算采用基于平面波赝势方法的 CASTEP 软件包<sup>[16]</sup>, 固溶体结构模型采用虚拟晶体近似(VCA)<sup>[17-19]</sup>的方法建立。由于高熵固溶体合金 AlCoCrCuFeNi 具有不完全有序的体心立方结构<sup>[4]</sup>, 为了避免在使用 VCA 方法建模过程中产生所谓的“虚拟原子”<sup>[18]</sup>或长程结构中所累积的误差<sup>[19]</sup>, 本研究在单个晶胞中建立晶体结构, 在晶体的原子上采用虚拟晶体近似。表 1 中列出了 Cu 的摩尔含量、百分含量及其它元素的百分含量。以 bcc 结构中 Cu 摩尔含量为 0.5 时的高熵合金为例, Cu 的质量分数为 9%, 其余元素质量分数均为 18.2%, 如图 1 所示, 用 VCA 方法建立高熵合金原子模型。这种方法避免了超胞模型所带来的计算过程的复杂和时间过长。计算过程中, 电子间的交换-相关作用采取广义梯

收稿日期: 2015-03-18

作者简介: 王兰馨, 女, 1982 年生, 博士生, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84709389, E-mail: 13610850644@126.com

表 1 Cu 元素的摩尔含量、百分含量及其它元素百分含量

Table 1 Mole content and mass fraction of Cu, and mass fraction of other elements

Mole content of Cu	Mass fraction of Cu/%	Mass fraction of other elements/%
0	0	20
0.5	9	18.2
1	16.67	16.67
1.5	23	15.4
2	28.5	14.3

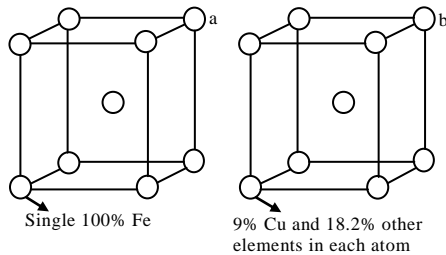


图 1 采用 VCA 方法建立高熵合金模型

Fig.1 Model of high entropy alloy built by VCA

度近似(GGA)<sup>[20]</sup>下的 PBE 泛函<sup>[21]</sup>, 采用基于第一性原理的模守恒赝势<sup>[22]</sup>处理电子-离子相互作用, 计算平面波函数展开的动能截断取为 700 eV, 倒空间中  $k$  点网格间距选为  $0.4 \text{ nm}^{-1}$ , 剖分网格为  $10 \times 10 \times 10$ 。

在以上设置的计算条件下, 对计算结构的准确性进行了验证。通过验证计算, 体心立方结构的 Fe 晶体的晶格常数为  $0.284 \text{ nm}$ , 与实验值  $0.287 \text{ nm}$ <sup>[23]</sup>能够很好吻合。由此可见, 所选取的计算设置较为合理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构性质

在以上设置的计算条件下, 本研究对高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的晶格结构进行了优化, 优化后的晶格常数和密度在表 2 中列出。为了直观起见, 在图 2 中画出了晶格常数和密度对于不同 Cu 元素摩尔含量的对比结果。从表 2 和图 2 中明显看出, 随着 Cu 元素摩尔含量的增大, 高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  的密度逐渐增大, 晶格常数先减小后稍有增大, Cu 元素摩尔含量为 1.5 时晶格常数最小, 为  $0.27906 \text{ nm}$ 。但是发现当高熵合金晶格常数最小时并不是密度最大值, 这可能是由于 Cu 元素在高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  所含有的几种元素中的密度最大, 因此 Cu 元素摩尔含量增大有利于高熵合金的密度增大, 但是由于 Cu 为 fcc 结构, 含量增加可能会影响高熵合金的结构。

表 2 高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的晶格常数和密度

Table 2 Lattice parameters and mass densities of the high entropy alloys  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ )

Mole content of Cu	Lattice parameter/nm	Mass density/ $\text{g cm}^{-3}$
0	0.280 65	7.586
0.5	0.279 65	7.846
1	0.279 18	8.038
1.5	0.279 06	8.175
2	0.279 13	8.279

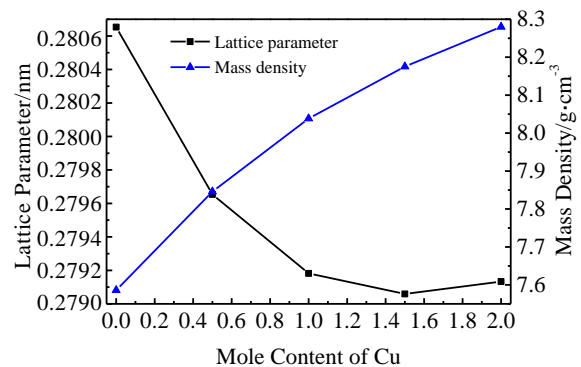


图 2 高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 在 Cu 元素摩尔含量不同时的晶格常数和密度的比较

Fig.2 Comparisons of the lattice parameters and mass densities among the high entropy alloys  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  with different mole content of Cu

### 2.2 弹性性质

在优化了高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  的晶格结构后, 仍采用第一性原理密度泛函理论计算了其弹性常数  $C_{ij}$ 、杨氏模量  $E$ 、体积弹性模量  $K$  及泊松比  $\nu$ 。表 3 中列出了不同 Cu 元素含量的高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  的弹性常数  $C_{ij}$ , 由于高熵合金的立方晶体结构, 因此弹性常数只有  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  及  $C_{44}$ 。弹性常数决定了材料的力学稳定性, 根据立方晶体的力学稳定性判据<sup>[24]</sup>:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (1)$$

表 3 高熵合金  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的弹性常数

Table 3 Elastic constants ( $C_{ij}$ ) of the high entropy alloys  $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) (GPa)

Mole content of Cu	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
0	214.32	600.42	129.74
0.5	131.42	627.29	289.34
1	-93.57	717.44	243.0
1.5	-49.16	671.48	317.3
2	-58.24	651.23	297.09

高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 无论如何改变 Cu 元素摩尔含量都不符合力学稳定性条件, 说明该高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的力学稳定性与 Cu 元素的摩尔含量无关。

表 4 列出了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的杨氏模量  $E$ 、体积弹性模量  $K$  及泊松比  $\nu$ 。图 3 为高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的杨氏模量  $E$  与体积弹性模量  $K$  随 Cu 元素摩尔含量的变化。由表 4 和图 3 可以看出, Cu 元素摩尔含量增大时, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的体积弹性模量逐渐减小, 杨氏模量先减小后增大, 在 Cu 元素摩尔含量为 1 时杨氏模量最小, 为-1743.68 GPa。

为了进一步了解高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的力学性能, 采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH)的方法<sup>[25]</sup>计算了体积弹性模量  $K_V$ 、 $K_R$ 、 $K_H$  和剪切模量  $G_V$ 、 $G_R$ 、 $G_H$ , 计算结果列于表 5 和表 6 中。由计算结果可以明显看出, 采用 VRH 方法计算的高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 在 Cu 元素摩尔含量相同时无太大变化, 而剪切模量的结果存在较大差异。

表 4 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的杨氏模量  $E$ 、体积弹性模量  $K$  及泊松比  $\nu$

Table 4 Young's modulus ( $E$ ), bulk modulus ( $K$ ), and Poisson's ratios ( $\nu$ ) of the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ )

Mole content of Cu	Young's modulus, $E$ /GPa	Bulk modulus, $K$ /GPa	Poisson's ratios, $\nu$
0	-670.64	471.72	0.7369
0.5	-905.85	462.0	0.8268
1	-1743.68	447.1	1.15
1.5	-1498.24	431.27	1.079
2	-1488.65	414.73	1.0982

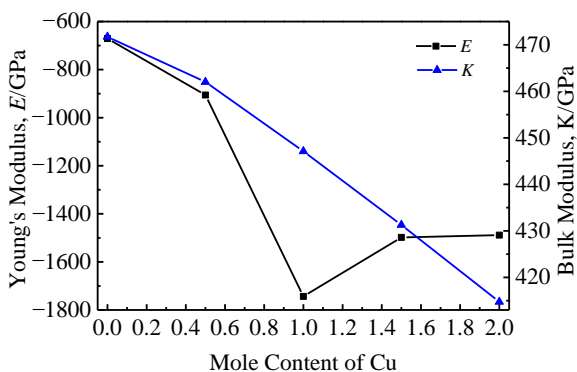


图 3 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的杨氏模量 ( $E$ )和体积弹性模量( $K$ )与 Cu 元素摩尔含量的关系

Fig.3 Relationships of Young's modulus ( $E$ ) and bulk modulus ( $K$ ) to the mole content of Cu for the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$  and 2)

表 5 采用 VRH 方法计算高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 体积弹性模量

Table 5 Bulk modulus for the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) by VRH approximations (GPa)

Mole content of Cu	$K_V$	$K_R$	$K_H$
0	471.72	471.72	471.72
0.5	462.0	462.0	462.0
1	447.1	447.1	447.1
1.5	431.27	431.27	431.27
2	414.73	414.73	414.73

表 6 采用 VRH 方法计算高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 剪切模量

Table 6 Shear modulus for the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) by VRH approximations (GPa)

Mole content of Cu	$G_V$	$G_R$	$G_H$
0	0.622	391.743	196.18
0.5	74.43	2172.34	1123.39
1	-16.39	674.47	329.03
1.5	46.25	1280.7	663.47
2	36.36	1121.1	578.73

此外, 金属材料的脆/韧性取决于材料的泊松比或是剪切模量与体积弹性模量的比值。材料的泊松比为 1/3 左右时可视其为韧性材料, 其余为脆性材料<sup>[26]</sup>; 剪切模量与体积弹性模量的比值为 0.57 是金属材料脆/韧性的分界点; 当比值大于 0.57 时, 视其为脆性材料; 小于 0.57 时, 视其为韧性材料<sup>[27]</sup>。表 7 列出了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的泊松比及剪切模量与体积弹性模量的比值。由计算结果可以看出, 当以泊松比为判定依据时, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 在 Cu 元素摩尔含量改变的情况下都是脆性材料; 以剪切模量与体积弹性模量的比值为判定依据时, 只有在 Cu 元素摩尔含量为 0.5 时, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 为韧性材料, 其余皆为脆性材料。可以看出当判据不同时, 高熵合金的脆/韧性不同, 这可能是由于泊松比是材料横向应变与纵向应变比值的绝对值, 是指反应材料横向变形

表 7 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的泊松比及剪切模量与体积弹性模量的比值

Table 7 Calculated Poisson's ratios, ratios of shear modulus to bulk modulus for the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ )

Mole content of Cu	Poisson's ratio, $\nu$	$G/K$
0	0.7369	0.416
0.5	0.8268	2.43
1	1.15	0.736
1.5	1.079	1.54
2	1.0982	1.39

的系数, 因此采用泊松比为判据时材料的脆/韧性是采用其它判据时不同。

### 2.3 生成热

在优化了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 及各个金属元素单质的晶格结构后, 得到了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的基态总能量及平衡晶格结构。本研究中高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热可由下式算出:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{total}} - (\sum x_{\text{ele}} E_{\text{ele}}) / (\sum x_{\text{ele}}) \quad (2)$$

式中,  $E_{\text{form}}$  为高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热,  $E_{\text{total}}$  为高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的基态总能量,  $x_{\text{ele}}$  和  $E_{\text{ele}}$  分别是金属元素单质的摩尔分数和平衡晶体结构下的单原子总能量。采用公式 (2) 计算的高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热列于表 8, 其随着 Cu 元素摩尔含量的变化如图 4 所示。

由于金属材料的热力学稳定性由其吉布斯自由能决定, 吉布斯自由能是金属材料熵与生成热的和。但本研究所采用的第一性原理密度泛函理论计算设置为 0 K 的条件下, 没有考虑高熵合金熵的影响, 因此在本研究的计算设置下生成热就决定了高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的热力学稳定性。由表 7 的计算结果可知高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热皆为负值, 因

表 8 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的生成热  
Table 8 Heat of formation for high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) [eV (mol atom)<sup>-1</sup>]

Mole content of Cu	Heat of formation
0	-93.4
0.5	-136.1
1	-175.4
1.5	-209.7
2	-241.3

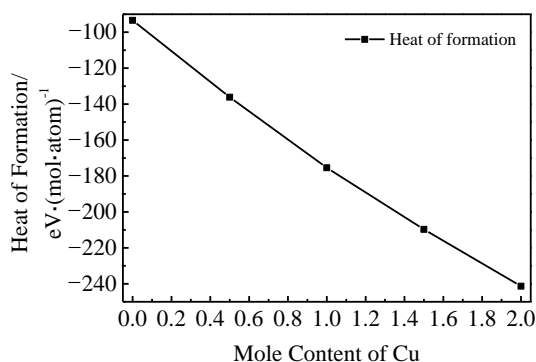


图 4 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热与 Cu 元素摩尔含量的关系

Fig.4 Relationship between the heat of formation for the high entropy alloys AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ )

此可以看作其在热力学条件下是稳定的。由图 3 可以看出, 随着 Cu 元素摩尔含量的增大, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热逐渐减小。

### 3 结 论

1) 随着 Cu 元素摩尔含量的增大, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的密度逐渐增大, 晶格常数在 Cu 元素摩尔含量为 1.5 时最小。

2) Cu 元素的摩尔含量不能影响高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的力学稳定性, 以泊松比为判定依据时, 高熵合金皆为脆性材料, 以剪切模量与体积弹性模量的比值为判定依据时, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 为韧性材料, 其余是脆性材料。

3) 在本研究所设置的计算条件下, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 可视为热力学稳定, 随着 Cu 元素摩尔含量的增大, 高熵合金 AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi 的生成热逐渐减小。

#### 参考文献 References

[1] Ranganathan S. *Current Science*[J], 2003, 85: 1404  
 [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299  
 [3] Huang P K, Yeh J W, Shun T T *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(1-2): 74  
 [4] Yeh J W, Lin S J, Chin T S *et al. Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2004, 35(8): 2533  
 [5] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(5): 1465  
 [6] Ye Junwei(叶均蔚), Chen Ruikai(陈瑞凯), Liu Shujun(刘树均). *Materialsnet(工业材料杂志)*[J], 2005, 224: 71  
 [7] Liu Ze(刘泽), Wu Zhongyi(吴忠艺), Xiong Kai(熊凯) *et al. Popular Science & Technology(大众科技)*[J], 2009, 5: 139  
 [8] Mariela F G, Guillermo B, Hugo O M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 534: 25  
 [9] Wang W R, Wang W L, Wang S C *et al. Intermetallics*[J], 2012, 26: 44  
 [10] Senkov O N, Scott J M, Sendova S V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043  
 [11] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460: 253  
 [12] Liu L, Zhu J B, Zhang C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 548: 64  
 [13] Zhang K B, Fu Z Y, Zhang J Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502(2): 295  
 [14] Shi D M, Wen B, Roderick M *et al. Journal of Solid State*

- Chemistry*[J], 2009, 182: 2664
- [15] Zhou Y, Wen B, Ma Y Q *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2012, 187: 211
- [16] Segall M D, Lindan J D, Probert M J *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14: 2717
- [17] Ramer N J, Rappe A M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2000, 61: 315
- [18] Bellaiche L, Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 2000, 61(12): 7877
- [19] Winkler B, Pickard C, Milman V. *Chemical Physics Letters* [J], 2002, 362: 266
- [20] Payne M C, Teter M P, Allan D C *et al.* *Reviews of Modern Physics*[J], 1992, 64: 1045
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [22] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. *Physical Review Letters*[J], 1979, 43(20): 1494
- [23] Leung T C, Chan C T, Harmon B N. *Physical Reviews B*[J], 1991, 44: 2923
- [24] Nye J F. *Physical Properties of Crystals*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1985
- [25] Anderson O L. *Journal of Physics and Chemistry Solids*[J], 1963, 24(7): 909
- [26] Lyapin A G, Brazhkin V V. *Physics of the Solid State*[J], 2002, 44(3): 405
- [27] Pugh S F. *Philosophical Magazine Series 7*[J], 1954, 45(367): 823
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review*

## First-Principle Studies of AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi High Entropy Alloys with Different Mole Fractions of Cu

Wang Lanxin<sup>1</sup>, Yao Shan<sup>1</sup>, Wen Bin<sup>2</sup>

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** The structural properties, elastic properties, and the heat of formations for the high entropy alloys (HEAs) AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi were studied by density functional theory and plane-wave pseudopotential technique with generalized gradient approximation (GGA). The crystal structure was built with the Virtual Crystal Approximation (VCA). The calculated results indicate that the mass density of HEA AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi increases with the increasing mole fraction of Cu, and the lattice parameter is the smallest when the mole fraction of Cu is 1.5. The mechanical stability of the HEA AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi is nothing to do with the mole fraction of Cu. The heat of formation decreases with the increasing mole fraction of Cu, but the HEAs AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi are thermodynamically stable due to their negative heats of formation.

**Key words:** high entropy alloy; crystal structure; heat of formation; density functional theory

---

Corresponding author: Yao Shan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84709389, E-mail: yaoshan@dlut.edu.cn