

文章编号: 1006-9941(2018)01-0075-05

# TKX-50 热分解氮气形成机理的分子动力学模拟

余一<sup>1</sup>, 张蕾<sup>1,2</sup>, 姜胜利<sup>1</sup>, 王星<sup>1</sup>, 赵寒月<sup>1</sup>, 陈军<sup>1,2</sup>

(1. 中国工程物理研究院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088; 2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

**摘要:** 为研究新型富氮含能化合物 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 高能钝感背后的微观机制, 采用从头算分子动力学方法模拟了 TKX-50 在不同压力及温度下的分解过程, 通过分析主要产物  $N_2$  的生成路径, 揭示了 TKX-50 热分解随温度与压力变化的规律。模拟显示 TKX-50 分解的主要产物为  $H_2O$  和  $N_2$ 。其中  $N_2$  存在三条主要的生成路径, 两条来源于唑环裂过程, 另一条与铵盐和唑环的相互作用相关联。唑环裂直接生成  $N_2$  的过程受温度影响较大, 温度越高, 断裂速度越快, 对压力不敏感。铵盐与唑环相互作用生成  $N_2$  的过程则依赖于扩散, 扩散速率与温度呈正相关, 与压力呈负相关。三条反应路径的共同作用使得 TKX-50 的反应速率宏观上呈现随温度升高而升高, 随压力升高而下降的趋势。

**关键词:** 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50); 热分解; 反应路径; 分子动力学模拟

**中图分类号:** TJ55; O643.12

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.009

## 1 引言

基于碳骨架氧化放能的设计思路, 高能炸药的边界已经从黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX) 等传统炸药拓展到了八硝基立方烷 (ONC)<sup>[1]</sup>, 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)<sup>[2]</sup> 等新型的高能化合物。这些新型化合物充分利用了笼状结构中蕴藏的张力, 使之分解时释放出更多的能量, 从而提升爆炸威力。由于这些新型化合物普遍具有敏感度高, 合成步骤复杂, 成本高等缺点, 所以人们继而将目光转向了高氮材料, 由于  $N\equiv N$  三键的键能远高于单键或双键, 这些材料在分解形成氮气时能放出大量能量, 又因为产物  $N_2$  对环境友好, 故高氮材料被认为是含能材料设计与合成的未来<sup>[3]</sup>。其中, 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 以其易于合成, 威力接近 CL-20, 感度接近 RDX 的特性被认为是未来最有前途的含能材料之一<sup>[4]</sup>。

自 Fischer 等<sup>[4]</sup> 在 2012 年首次合成 TKX-50, 并报道了其优异的物化性能与能量特性以来, 研究者已经在敏感性<sup>[5]</sup>, 合成方法<sup>[6-7]</sup>, 热分解机理<sup>[8-13]</sup> 以及与其

他炸药的复合性质<sup>[14]</sup> 等方向对 TKX-50 开展了一系列的研究。在针对 TKX-50 热分解机理的相关研究中, 微观反应机理的研究主要依赖于计算模拟, 研究相对较少, 且受限于后期反应的复杂度以及计算资源的限制, 计算模拟工作主要集中于初始的分解过程, 如 Qi<sup>[8]</sup> 指出质子转移降低唑环分解能垒, Lu<sup>[10]</sup> 指出压力会抑制质子转移的过程, 均针对起始的质子转移。到目前为止, 对于 TKX-50 整体反应路径和机理, 特别是后期过程没有特别深入的研究。因此, 本研究利用从头算分子动力学方法对 TKX-50 在不同温度范围下及不同密度下的热分解全过程进行模拟, 并对产物中各原子的来源进行统计分析, 查明了主要产物  $N_2$  的反应路径, 并藉此给出温度和压力对整体反应速率及机理的影响。

## 2 计算模型

采用从头算分子动力学方法, 计算软件为北京应用物理与计算数学研究所的含能材料团队开发的第一性原理计算软件 HASEM<sup>[15]</sup>。TKX-50 晶体单胞由 4 个  $(NH_3OH)^+$  阳离子与 2 个氧代偶联四唑环形成的阴离子  $(C_2N_8O_2)^{2-}$  构成 (图 1)。构建的模拟体系大小为  $2\times 2\times 1$ , 四个单胞, 共 192 个原子。为了排除热源影响, 研究 TKX-50 分子通过自身分解时能量转移及释放规律, 动力学模拟时采用了微正则系综 (NVE), 而非常用的等温等压系综 (NVT)。模拟体系

收稿日期: 2017-10-10; 修回日期: 2017-11-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0202403), 国家自然科学基金 (11604017), 中国博士后科学基金 (2016M591125)

作者简介: 余一 (1986-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料反应动力学相关研究。e-mail: yu\_yi@iapcm.ac.cn

通信联系人: 陈军 (1969-), 男, 研究员, 主要从事爆炸物理, 高能炸药反应机理数值模拟研究。e-mail: jun\_chen@iapcm.ac.cn

的初始温度设定为 2000~3500 K, 以保证能在计算模拟可承受的时间范围内观察到整个分解过程。体系在不同压力下的模拟可通过改变对应模型的体积实现, 设计了体积从  $0.8V_0 \sim 1.3V_0$  的模型 ( $V_0$  为 300 K 零压下模拟体系的体积), 与之相对应的压力为 17~0 GPa。模拟的动力学时间步长为 0.5 fs, 总模拟时间为 5 ps。通过测试发现体系最低在 2500 K 下可在 5 ps 内达到平衡状态, 因此不同压力下模拟的初始温度统一设定在 2500 K。对中间产物的产生及湮灭、原子间成键断键过程以及原子来源追踪的相关分析工作主要由 HASEM 程序所集成的团簇分析工具所完成, 该工具主要基于键长进行团簇, 原子间成键的识别和判断。

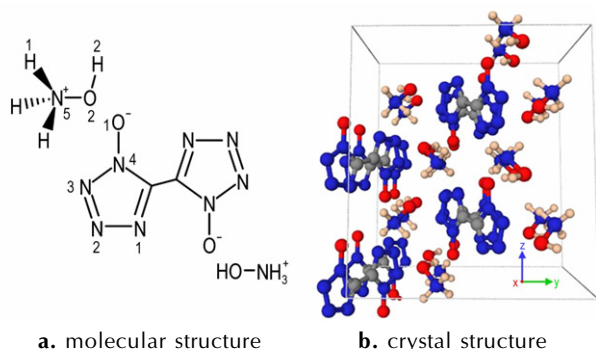


图 1 TKX-50 的分子结构和晶体结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of molecular structure and crystal structure of TKX-50

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分解机理

图 2 展示了模拟体系的初始温度为 3000 K 下热分解模拟过程中体系势能、主要中间产物数量随时间的变化。从图 2 可知, TKX-50 在开始分解之前有一个短暂的吸热过程, 在该过程中发生的是  $(\text{NH}_3\text{OH})^+$  基团的振动和旋转, 偶联四唑环的振动以及两个环之间的相对扭转。同时还有质子转移在该阶段发生。而在放热过程中主要为四唑环以及铵盐分解生成  $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ 。最后生成的气态产物为  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  以及少量的  $\text{NH}_3$ , 中间产物还包括了  $\text{NO}$  以及少量  $\text{N}_2\text{O}$ 。通过对中间及最终产物变化的分析发现  $\text{N}_2$  主要来源于唑环的直接分解; 而  $\text{H}_2\text{O}$  的形成则与  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  的分解相关。据文献[8]报道, 质子转移过程中一方面降低了唑环分解的能垒, 另一方面会将 O 原子从唑环裂后留下的  $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_{22}^-$  中剥离下来, 生成  $\text{H}_2\text{O}$ , 并帮助氧与

体系中的碳结合。在保持体系体积不变的情况下, 化合物体系内约有 75% 的 N 转化为  $\text{N}_2$ 。由于体系为负氧平衡的缘故, 其中阳离子中的 N 约 50% 形成  $\text{N}_2$ , 剩下的主要以  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_2$  的形态存在。如果一开始提供的能量不够的话, 即一开始的反应温度不高, 最后生成的  $\text{N}_2$  中来自阳离子的比例会有所降低, 同时唑环分解生成的残基将很难进行二次反应。

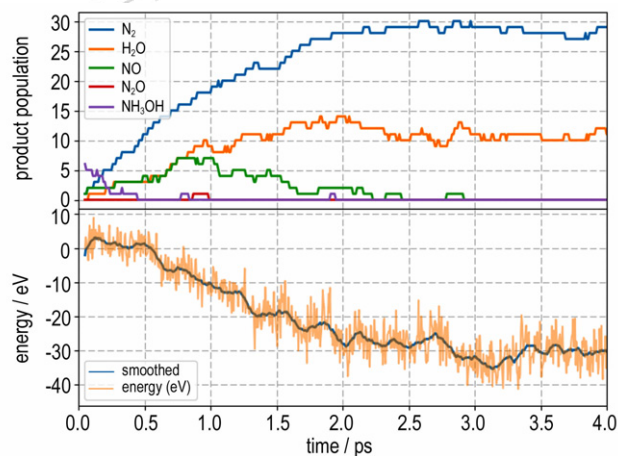


图 2 产物数量和势能随时间的变化曲线 (初始温度为 3000 K)  
Fig.2 The change curves of product population and potential energy with time (initial temperature is set at 3000 K)

#### 3.2 $\text{N}_2$ 的形成

对于  $\text{N}_2$  的生成路径, 一般认为是由唑环的环裂直接生成, 即图 1 中 N(2) 和 N(3) 集体从唑环上脱落, 形成  $\text{N}_2$ 。Qi<sup>[8]</sup> 采用从头算方法计算了唑环上不同为位置环裂的能量, 同样认为 N(2) 与 N(3) 原子脱落形成  $\text{N}_2$  是能垒最低的环裂方式。需要注意的是虽然该位置处环裂发生所需的能量最低, 但在真实的反应过程中, 高反应能垒的过程仍有一定的几率发生, 特别是在 2500 K 至 4000 K 的模拟温度下, 能够观察到唑环环裂生成  $\text{N}_2$  时所呈现的各种方式和顺序。

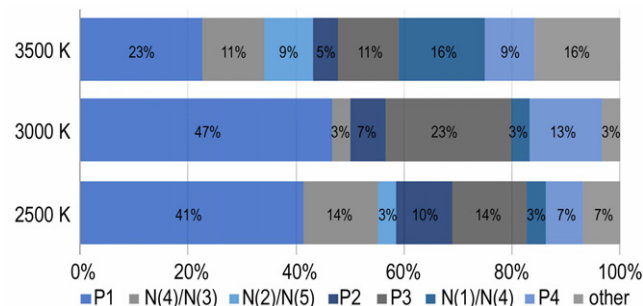


图 3  $\text{N}_2$  不同生成路径的配比  
Fig.3 Proportion of different paths for  $\text{N}_2$  formation

由于该过程是一个典型的单分子反应,故推测其生成速率应与反应物浓度无关,而从图 2 中可以看出其主要产物  $N_2$  的演化曲线在反应前、中期均呈线性变化,只在反应末期其变化速率有略微降低,似乎印证了之前的推测。不过由于采用了 NVE 系综,在整个反应期间,温度与压力都在实时变化,因此无法从产物曲线呈线性变化的规律导出  $N_2$  的生成过程是零级反应,即典型单分子反应的结论。

### 3.2.1 $N_2$ 的生成路径

通过追溯  $N_2$  分子中 N 原子的来源,发现  $N_2$  的形成主要有三条路径。最主要的一条路径对应于四唑环在 N(3),N(4) 之间以及 N(2),N(1) 之间断裂,直接生成  $N_2$ ,其分子中的 N 均来源于 N(2) 与 N(3),将此路径记为 P1。此外还有四唑环在 N(2),N(3) 之间以及 C(1),N(1) 之间断裂,同样直接生成  $N_2$ ,分子中的 N 来自于 N(1) 与 N(2) 位置,将该路径记为 P2。除以上两种四唑环裂直接生成  $N_2$  的方式之外,还有 N(4) 与 O(1) 形成的 NO 与  $NH_3$  相互作用生成  $N_2$  的途径,将其记为 P3,此外还有氮气分子中两个 N 均来自 N(4),将其路径记为 P4,最终得到了  $N_2$  中 N 原子来源的统计图(图 3),图 3 显示了 P1, P2, P3, P4 这几条主要路径及另外三种次要路径(以 N 原子的来源标记为 N(4)/N(3), N(2)/N(5) 和 N(1)/N(4) 过程)以及其他所有可能路径在总生成路径中所占的比例。同时,由图 3 可知,在 2500 K 以及 3000 K 下由 P1 路径生成的  $N_2$  占总量的 40% 以上,由 P2, P3, P4 路径生成的各占 10% 左右。由于 P3 过程与 N(4)/N(3) 过程均需要 N(4) 原子,所以两者比例加和在 25% 左右。3000 K 下 P3 路径占比高达 23%,而 N(4)/N(3) 过程只有 3%,这可能是模拟当中出现的随机因素导致 P3 的占比过高。

### 3.2.2 断键方式

图 4 描述了不同压力下,通过 P1 至 P4 路径所形成的  $N_2$  分子数目随时间的变化关系。由图 4 可知 P1 过程总是最先发生的,其次为 P2,剩下的过程均在此之后,由于 P1 与 P2 过程是一步的基元反应,剩下都是间接反应生成,所以慢于 P1 与 P2 过程。而 P1 与 P2 过程的先后顺序以及比例,则反映了唑环上不同键的强度。通过对四唑环以及  $NH_3OH^+$  各个键做 COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) 分析,可以获得各原子间成键强度的信息。表 1 列出了各个键的 COHP 计算结果及断键过程所对应的  $N_2$  生成路径。由表 1 可知,N—H 键最弱,对应的过程为质子转移,

其次为  $(NH_3OH)^+$  中的 N—键,是羟基及  $H_2O$  生成的主要来源,然后为唑环上的 1 号与 3 号键,对应于路径 P1,然后是 2 号键与 6 号键,对应于过程 P2,由于 6 号键键能较高,不易断裂,因此相比较 P1 难以发生。

表 1 TKX-50 晶体中各键的 COHP 及对应的断键方式

Table 1 The COHP value and corresponding breaking bond mode in TKX-50 crystal

number	bond	COHP /eV	identifier of different reaction path/process
1	N(1)—N(2)	-4.38	P1
2	N(2)—N(3)	-4.94	P2
3	N(3)—N(4)	-4.67	P1
4	N(4)—C(1)	-6.12	P3
5	N(1)—C(1)	-5.83	P2
6	N(4)—O(1)	-4.84	P3/P4
7	N(5)—H(1)	-2.84	Proton transfer
8	O(2)—N(5)	-3.46	$OH^-$ group formation
9	O(2)—H(2)	-2.78	Proton transfer

### 3.2.3 温度对断键方式的影响

通过比较 2500, 3000, 3500 K 下 TKX-50 分解过程中体系势能随时间的变化曲线(图 2),发现温度对 TKX-50 的分解速率有较大的影响。温度越高,其势能曲线达到平稳(势能曲线不再变化)所需的时间越短,意味着反应速率越快。通过拟合不同温度下  $N_2$  的生成曲线的斜率,发现其不同温度下的生成速率近似满足阿仑尼乌斯律<sup>[16]</sup>。虽然反应速率有所变化,然而  $N_2$  的总量在不同温度下却没有明显的变化,均占到了 N 原子总量的 50% 左右。而由图 3 可知,唑环开环的位置同样也受到温度的影响,在 2500 K 和 3000 K 下, P1 与 P2 是主要路径。当温度上升至 3500 K 时, N(1)/N(4) 路径以及 other 路径的占比均由原先的 10% 不到上升至 16%。说明在高温下,所有键的活性都有所提升,原先因键能较高不容易断裂的位置也可能发生断裂,而生成新的反应路径。

### 3.2.4 压力对断键方式的影响

模拟结果显示  $0.8V_0$  下 TKX-50 的分解速率高于正常密度以及  $1.2V_0$  下的速率(图 4)。由于  $N_2$  是主产物且性质稳定,不容易与其他产物进行二次反应,因此可以通过  $N_2$  分子的数量变化来判断反应的进程。如果将  $N_2$  的产率为零,  $N_2$  分子数保持不变的时间定义为体系达到平衡的时间,记为  $\tau$ ,则有  $\tau_{0.8V_0} = 5.0$  ps,  $\tau_{1.0V_0} = 3.2$  ps,  $\tau_{1.2V_0} = 2.1$  ps。而反应速率  $k \propto 1/\tau$ ,由此可知在  $1.2V_0$  (低密度)下,反应速率为正常密度下

的 1.52 倍; 而在  $0.8V_0$  (高密度, 压缩) 条件下, 反应速率仅为正常压力的 0.64 倍。

通过对不同路径生成的  $N_2$  比例分析, 发现在压力的作用下, 不但不同路径下  $N_2$  的生成速率均受到了抑制, 并且 P3 这条反应路径几乎消失。由 3.2.1 节的分析可知反应路径 P3 对应于  $NO^-$  与  $NH_n^+$  的相互作用, 由于  $NO^-$  与  $NH_n^+$  在空间上相互隔离, 两者的反应需要通过基团扩散实现。而在压力的作用下, 物质之间空隙较小, 扩散速率较常压下低, 因此该反应路径在压力下受到抑制。此外, 利用均方位移 (Mean Square Displacement, MSD) 方法计算了各压力下不同元素的扩散速率, 结果显示 N 原子在  $0.8V_0$ ,  $1.0V_0$  和  $1.2V_0$  体积下的扩散速率  $D$  分别为  $2.62 \times 10^{-10}$ ,  $4.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  和  $6.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , 其比值为 0.64 : 1.00 : 1.50。C, O 原子的扩散速率与 N 原子基本一致, 而 H 原子的扩散速率约为 N 原子的 2 倍。

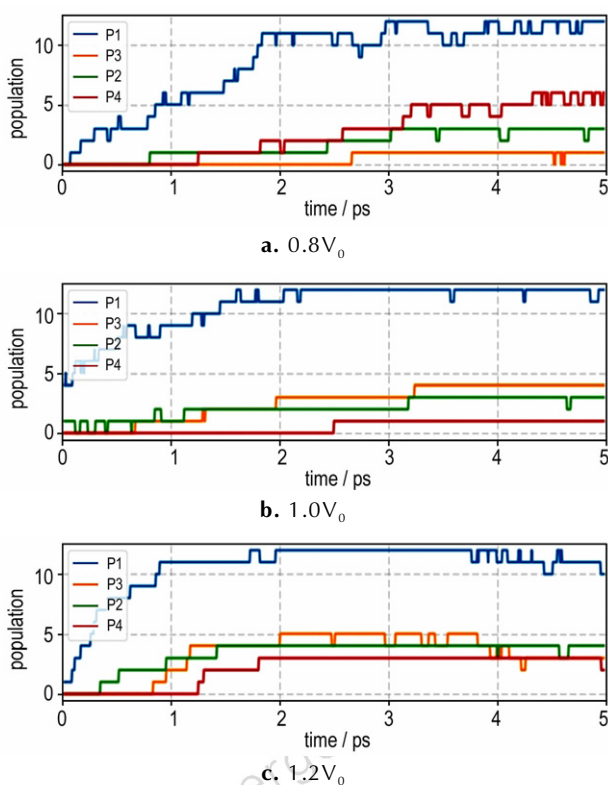


图 4 不同体积下从 P1-P4 路径的  $N_2$  产物数量随时间变化的曲线

Fig.4 The change curves of  $N_2$  product population from different formation path (P1-P4) with time at different volume

## 4 结论

通过统计分析主要产物  $N_2$  中 N 的来源, 发现

TKX-50 在热解时存在多条  $N_2$  的生成路径, 并给出了这些路径在温度和压力变化时所表现出来的行为差异。

(1) TKX-50 在热分解生成  $N_2$  时有三条主要的反应路径, 当中最主要的一条, 也即目前最为研究者所熟知的为四唑环通过环裂 (P1 路径) 直接生成  $N_2$ , 其他两条路径包括四唑环不等价位的环裂 (P2 路径) 以及四唑环与  $NH_4$  的相互作用 (P3 路径)。不同的反应路径在  $N_2$  生成过程中所占的比重与其相对应的断键过程中的键的强度相关。

(2) 温度影响 TKX-50 的反应速率, 通过拟合不同温度下反应达到平衡的时间所得的反应速率模型近似服从阿仑尼乌斯律, 且  $N_2$  生成路径 P3/P4 以及一些次要的反应过程在总反应中的占比随温度的上升而增加。不同温度下  $N_2$  的总生成量维持在体系总 N 原子数目的 50% 左右, 剩下的 N 以  $NH_3$ ,  $NO$  以及  $HCNO$  的形式存在。

(3) 压力与反应速率呈负相关, 增加体系的压力会降低反应速率。同时, 与扩散相关的反应路径 (如 P3) 会被抑制, 单位时间内通过该路径产生的  $N_2$  数目下降, 进而降低总的反应速率。

计算结果还显示不同压力下原子的扩散速率与表观反应速率呈很高的线性相关性, 不过由于本研究样本数目太少, 不足以做出确定的结论。但是认为可以在未来通过对原子及分子扩散速率的进一步研究, 进而将压力与 TKX-50 的反应速率联系起来。

## 参考文献:

- [1] MX Zhang, PE Eaton, R Gilardi. Hepta- and Octanitrocubanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(2): 401-404.
- [2] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.
- [3] Koch E C. Chemistry of high-energy materials, Thomas M. Klapötke [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36(2): 187-187.
- [4] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials- the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5 [prime or minute]-bistetrazole-1, 1 [prime or minute]-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [5] An Q, Cheng T, Goddard W A, et al. Anisotropic impact sensitivity and shock induced plasticity of TKX-50 (dihydroxylammonium 5,5'-bis(tetrazole)-,1'-diolate) single crystals: from large-scale molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2196-2207.
- [6] 居平文, 凌亦飞, 谷玉凡, 等. TKX-50 合成方法改进 [J]. *含能材料*, 2015, 23(9): 887-891.

- JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, et al. Improved synthesis of TKX-50[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 887-891.
- [7] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
- ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [8] An Q, Liu W-G, Goddard W A, et al. Initial steps of thermal decomposition of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate crystals from quantum mechanics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(46): 27175-27181.
- [9] Huang H, Shi Y, Yang J. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.
- [10] Lu Z, Zeng Q, Xue X, et al. Does increasing pressure always accelerate the condensed material decay initiated through bimolecular reactions? A case of the thermal decomposition of TKX-50 at high pressures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 23309-23317.
- [11] Xiao L, Zhao F, Luo Y, et al. Thermal behavior and safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(1): 653-657.
- [12] Yuan B, Yu Z, Bernstein E R. Initial mechanisms for the decomposition of electronically excited energetic salts: TKX-50 and MAD-X1[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(12): 2965-81.
- [13] Lu Z, Zhang C. Reversibility of the hydrogen transfer in TKX-50 and its influence on impact sensitivity: an exceptional case from common energetic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39): 21252-21261.
- [14] Huang H, Shi Y, Yang J, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 66-72.
- [15] Zhang L, Jiang S, Yu Y, et al. Phase transition in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) under static compression: an application of first-principles method specialized for CHNO solid explosives[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(44): 11510.
- [16] Arrhenius S. Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte [J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408>.

## Molecular Simulation on the Nitrogen Generation in Thermal Decomposition of TKX-50

YU Yi<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, JIANG Sheng-li<sup>1</sup>, WANG Xing<sup>1</sup>, ZHAO Han-yue<sup>1</sup>, CHEN Jun<sup>1,2</sup>

(1. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China; 2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematic, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Recently, a new nitrogen-rich compound, dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) was synthesized. It possesses low impact sensitivity and a high energy content, and is readily synthesized. We use ab initio molecular dynamics method to simulate the decomposition process of TKX-50 under various pressure and temperature. The formation mechanism of the main product N<sub>2</sub> is then analyzed. There are three main paths for the N<sub>2</sub> generation; two paths are derived from the break of the tetrazole ring and the remaining is related to the interaction between the ammonium ion and the triazole ring. The rate of the N<sub>2</sub> generation is affected by the temperature and pressure. That is, the higher the temperature, the lower the pressure, and the faster the reaction rate. The N<sub>2</sub> generation rate by the intermolecular interactions between the ammonium ion and ammonium ring depends on diffusion, because the diffusion rate is observed positively correlated with temperature while negatively with pressure. The reaction rate of the TKX-50 thus increases with temperature increasing and pressure decreasing.

**Key words:** dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); thermal decomposition; reaction path; molecular dynamics

**CLC number:** TJ55; O643.12

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.009