

<https://doi.org/10.15407/knit2020.01.090>
УДК 620.22:620.17

И. А. ГУСАРОВА¹

нач. отд., канд. техн. наук

Т. А. МАНЬКО²

д-р техн. наук, проф.

О. П. РОМЕНСКАЯ¹, инж. 2 кат.,

E-mail: olgaromenskaja@gmail.com

А. В. ЛИТОТ¹, инж. 2 кат.

¹ ГП «Конструкторское бюро «Южное» им. М. К. Янгеля»,

ул. Криворожская 3, Днепро, Украина, 49008

² Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,

Просп. Гагарина 72, Днепро, Украина, 49010

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕВОЛОКОН

Исследуется механизм влияния высокоэнергетических потоков плазмы на свойства низкомолекулярных углеродных волокон. Плазменные потоки являются одним из перспективных направлений повышения адгезии углеродного волокна к эпоксидной матрице, а соответственно, и прочности композиционных материалов. Представлена технология обработки углеродных волокон (традиционных) плазмой диэлектрического барьерного разряда, в качестве плазмообразующего газа которого выступает воздух. Для активации плазмообразующего газа и насыщения его функциональными группами обработку предложено проводить с добавлением химических прекурсоров. Целью использования химических прекурсоров — акриловой кислоты и аллиламина — является создание на поверхности углеродного волокна функциональных групп OH, COOH, C=O, C-O-C, -O-O-, NH₂, NH и др., ответственных за способность материала к сшивке с эпоксидной матрицей.

Приведены результаты исследований поверхностного слоя исходных (традиционных) и обработанных атмосферной плазмой углеродных волокон методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света) и электронно-микроскопического анализа. Представлены выводы о проделанной работе и оценка полученных результатов.

Полученные сведения о поверхностном составе низкомолекулярных углеродных волокон позволили сделать вывод о целесообразности применения атмосферной плазменной обработки для активирования поверхности наполнителя (углеродных волокон) и адсорбирования на ней активных функциональных групп, ответственных за адгезионную прочность.

Ключевые слова: низкомолекулярные углеродные волокна, плазменная обработка, рентгеноэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия.

Цитування: Гусарова И. А., Манько Т. А., Роменская О. П., Литот А. В. Исследование механизма влияния плазменной обработки на свойства низкомолекулярных углеволокон. *Космічна наука і технологія*. 2020. **26**, № 1 (122). С. 90—99. <https://doi.org/10.15407/knit2020.01.090>

Широкое распространение в конструкциях космической техники получили волокнистые композиционные материалы на основе углеродных волокон. Уникальные свойства композиционных материалов, в который наполнитель — углеродные волокна, определяются, в первую очередь, высокими механическими свойствами самих волокон и прочностью их сцепления с эпоксидной матрицей (адгезией) [4].

Одним из перспективных направлений повышения адгезии углеволокна к эпоксидной матрице, а соответственно, и прочности композиционных материалов, является воздействие высокоэнергетических потоков плазмы на поверхность наполнителя [1].

Плазменные методы обработки углеродных волокон, представляющие собой воздействие на материал плазмы газовых разрядов, позволяют направленно изменять структуру в контакте наполнитель — связующее с целью изменения физико-механических свойств углекомполитов [5].

Атмосферная плазма является универсальным инструментом, используемым для химико-термической обработки поверхности изделий. Действие потоков энергии, помимо явлений закалочного характера, приводит к перемешиванию и диспергированию поверхностных слоев материала.

Плазменная обработка приводит к возникновению активных групп на поверхности углеродных волокон. Эти группы взаимодействуют с функциональными группами матрицы и таким образом повышают адгезионную прочность. Чем больше таких групп, тем сильнее связь между углеродными волокнами и эпоксидной матрицей.

В данной работе исследовали традиционные низкомолекулярные углеродные волокна УКН/5000 и волокна, обработанные атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и аллиламина. Обработку волокон атмосферной плазмой проводили по следующему режиму: между двумя электродами создавался диэлектрический барьерный разряд, в качестве плазмообразующего газа выступал воздух (рис. 1). Для активации плазмообразующего газа и насыщения его функциональными группами обработку проводили с добавлением химических прекурсоров — акриловой кислоты и аллиламина. Целью использования акриловой кислоты и аллиламина является создание функциональных групп OH , COOH , C=O , C-O-C , -O-O- , NH_2 , NH и др., ответственных за способность материала к сшивке с эпоксидной матрицей.

Исследуя воздействие плазменной обработки в приведенных выше средах, мы использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроско-

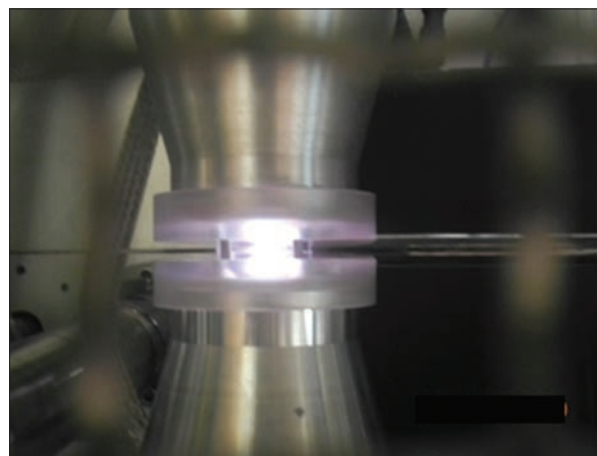
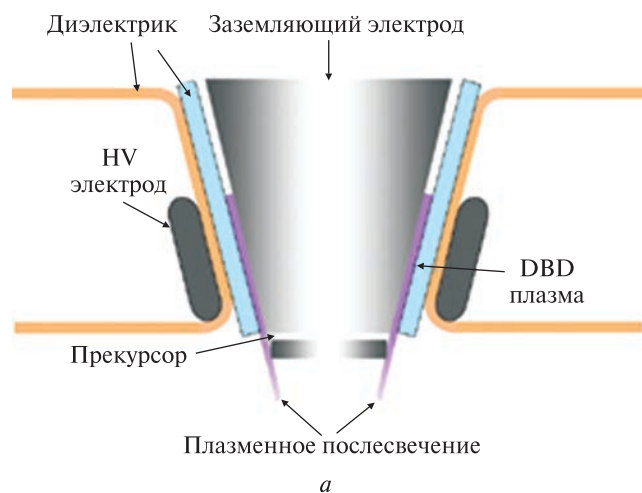


Рис. 1. Плазменный поток, проходящий через углеродное волокно УКН/5000: а — схема электродов, б — процесс плазменной обработки

пию, инфракрасную спектроскопию, рамановскую спектроскопию (комбинационное рассеяние света) и микроструктурный анализ.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) проводили на электронном спектрометре Kratos AxisUltra DLD на образцах углеродного волокна УКН/5000, полученных традиционным способом, и образцах, обработанных атмосферной плазмой, при этом толщина аппрета составляла до 5 нм [8].

Результаты XPS представлены в виде энергетических спектров связи элементов при немонохроматическом AlK α -излучении, по которым на основании имеющегося банка данных идентифицируют функциональные группы на поверхности углеродного волокна (в спектре 1s-уровня) [2, 3]. На основании результатов XPS поверхностного слоя исходного углеродного волокна УКН/5000 обнаружены функциональные группы С-С, С-О-Н, С=О и О=С-ОН (табл. 1).

Установлено, что в исходном состоянии на поверхности углеродного волокна УКН/5000 содержания функциональных групп равны: С-С — 64 %, С-О-Н — 25 %, С=О — 1 % и О=С-ОН — 10 % (рис. 2, а).

При обработке атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты (рис. 2, б) содержание в поверхностном слое волокна функциональных групп С-С уменьшается до 52 %, С-О-Н не изменяется и составляет 25 %, С=О — увеличивается до 16 %, а О=С-ОН уменьшается до 7 %. Также установлено значительное увеличение количества функциональных групп С=О, которые обладают максимальной реакционной способностью, обусловленной ковалентной неполярной связью.

При обработке углеродного волокна УКН/5000 атмосферной плазмой в среде аллиламина (рис. 2, в) при содержании углерода 74 % и кислорода 26 % изменяется общее содержание следующих функциональных групп. Содержание в поверхностном слое волокна функциональных групп С-С увеличивается до 68 %, С-О-Н — уменьшается до 19 %, С=О — увеличивается до 8 %, а О=С-ОН уменьшается до 5 %.

Состояние поверхности на границе «наполнитель — связующее» определяется смачиваемостью и адгезией между фазами, которая подтверждается образованием функциональной группы С-О-Н являющейся полярной гидрофильной группой, характеризующей способность волокна к смачиванию. Ее количество в исходном состоянии и при обработке волокна плазмой с акриловой кислотой составляет 25 %, а при обработке в среде аллиламина уменьшается до 19 %.

Установлено, что при обработке поверхности углеродного волокна УКН/5000 плазмой в среде акриловой кислоты и в среде аллиламина повышается до 16 % и 8 % соответственно содержание двойных С=О-связей. При этом в исходном волокне их содержание составляло 1 %.

На основании результатов XPS поверхностного слоя исследуемых углеродных волокон УКН/5000 показано, что обработка атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и в среде аллиламина повышает количество функциональных групп, и как следствие повышало физико-механических характеристик углепластика.

Исследования процессов видоизменения в поверхностном слое исследуемых углеродных волокон проводили с помощью метода инфра-

Таблица 1. Содержание элементов в поверхностном слое исследуемых углеродных волокон УКН/5000

Прекурсор	Содержание элементов		Содержание функциональных групп в спектре 1s-уровня углерода (C1s)			
	С, %	О, %	С-С, %	С-О-Н, %	С=О, %	О=С-ОН, %
УКН/5000, без прекурсора	68	33	64	25	1	10
УКН/5000, акриловая кислота	74	26	52	25	16	7
УКН/5000, аллиламин	74	26	68	19	8	5

I , о.е.

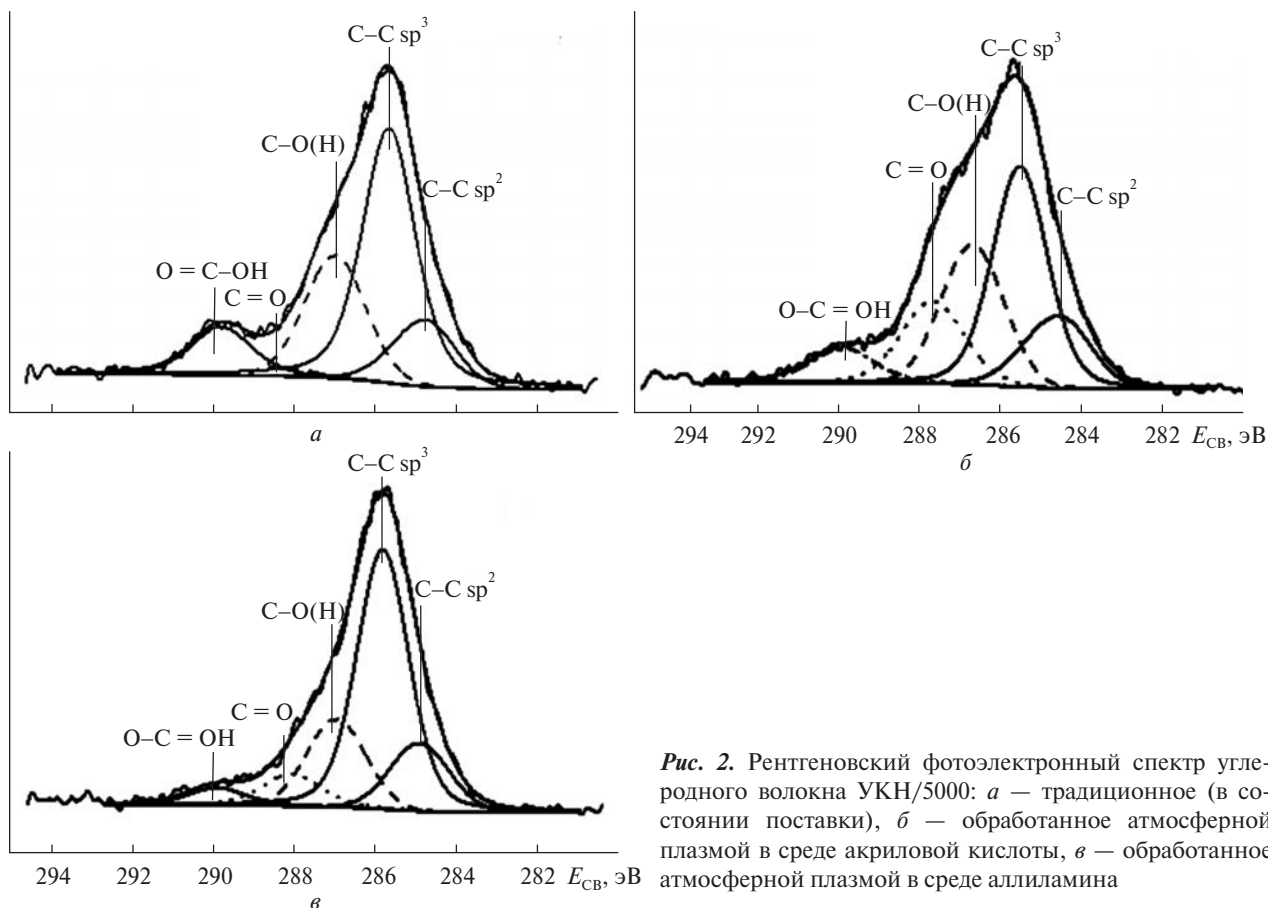


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр углеродного волокна УКН/5000: *а* — традиционное (в состоянии поставки), *б* — обработанное атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, *в* — обработанное атмосферной плазмой в среде алиламина

красной спектроскопии на инфракрасном фуре-спектрометре «Nicoletis5». На рис. 3 представлены инфракрасные спектры поглощения инфракрасных лучей поверхностью углеродных волокон УКН/5000 до (рис. 3, *а*) и после обработки атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты (рис. 3, *б*) и алиламина (рис. 3, *в*).

В результате проведенных исследований можно заключить, что в области частот одинарных и двойных валентных колебаний, на поверхности углеродного волокна УКН/5000, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты наблюдается увеличение интенсивности пропускания групп С-С, С=О и альдегидной группы по сравнению со значениями, полученными для традиционного волокна и обработанного плазмой в среде алиламина. Данные группы ответственны за реакционную способность

наполнителя к взаимодействию с группами эпоксидной матрицы. Величина пропускания группы С-С составляет 1.22 для углеродного волокна УКН/5000, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, а для традиционного — 1.2, для обработанного плазмой в среде алиламина — 1.12. Установленное значение пропускания группы С=О на поверхности углеродного волокна УКН/5000, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, составляет 1.5, для традиционного — 1.45, для обработанного плазмой в среде алиламина — 1.27. Альдегидная группа соответствует значению 1.53 для поверхности углеродного волокна УКН/5000, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, для традиционного — 1.48, для обработанного плазмой в среде алиламина — 1.32.

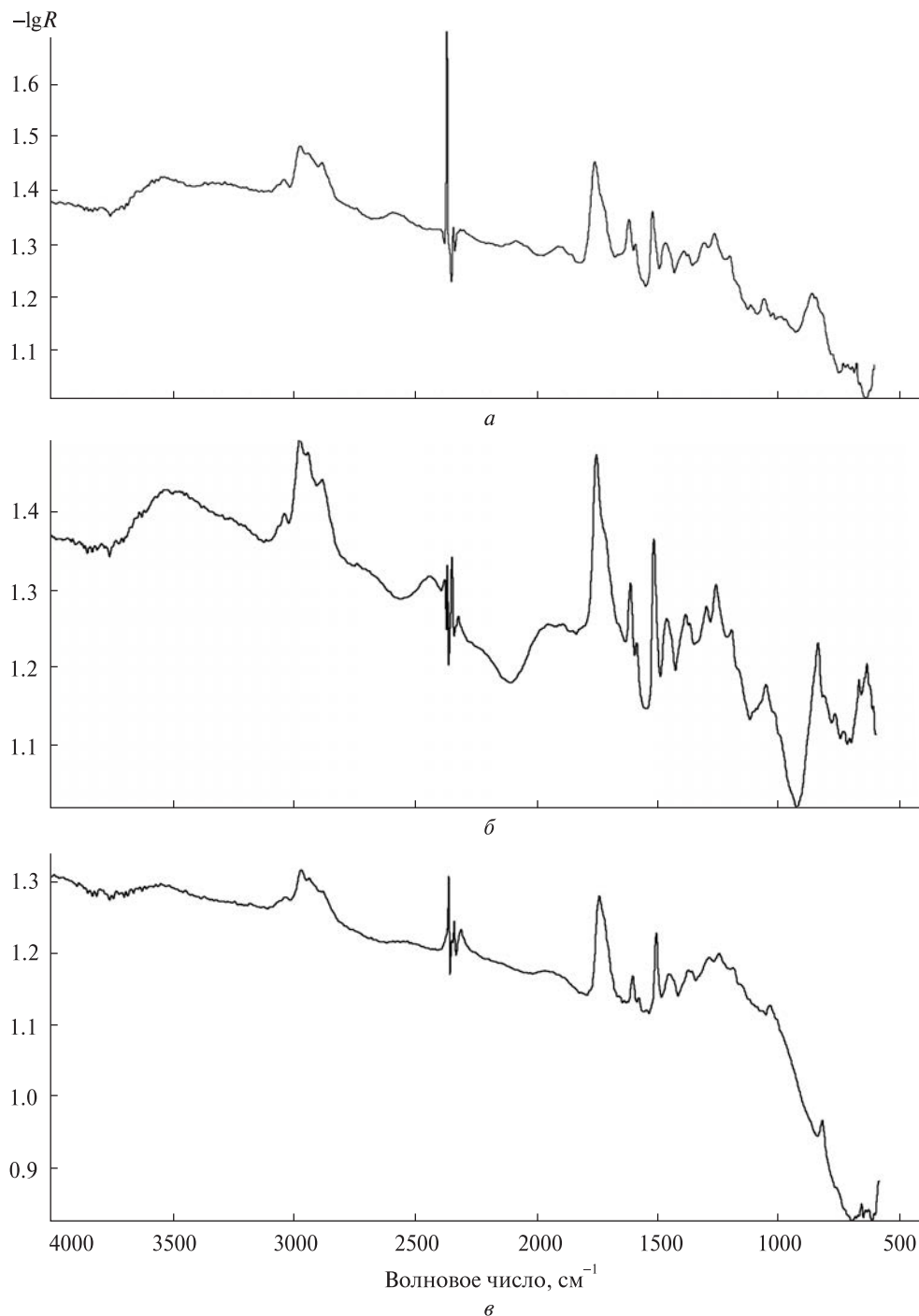


Рис. 3. ИК-спектр углеродного волокна УКН/5000: *a* — традиционное, до обработки, *б* — обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, *в* — обработанного атмосферной плазмой в среде алиламина

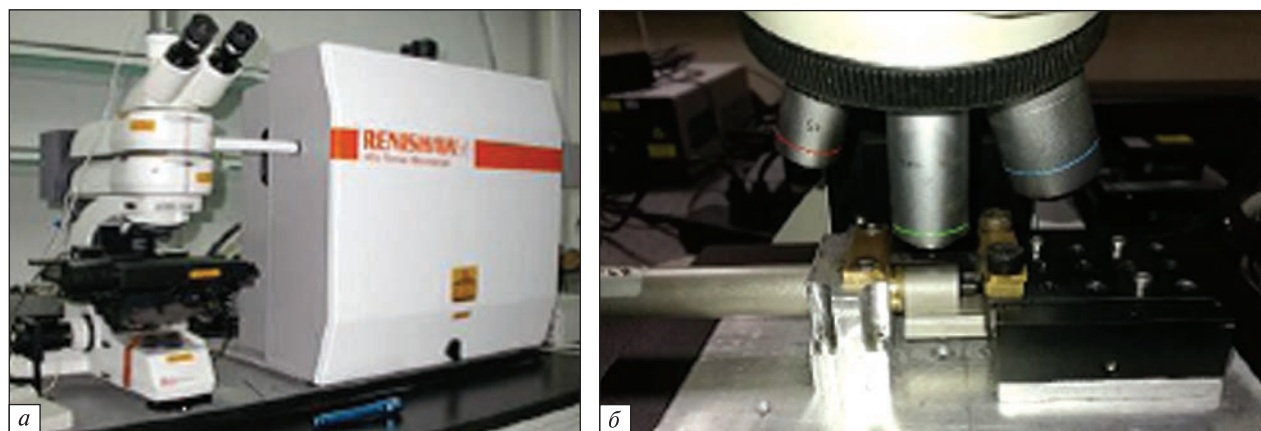


Рис. 4. Установка Micro Raman: *а* — общий вид установки, *б* — вид исследуемого образца углеродного волокна под индентором

Таким образом, атмосферная плазменная обработка позволяет использовать полученные углеродные волокна, обработанные плазмой в среде акриловой кислоты для увеличения адгезионной прочности в контакте «наполнитель — матрица», что подтверждается полученными спектрами поглощения ИК-излучения (рис. 3).

С целью исследования поверхности углеродного волокна УКН/5000, как традиционного, так и обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и аллиламина, использовали спектроскопию комбинированного рассеяния света на установке «Micro Raman» (рис. 4).

В работе получены спектры комбинационного рассеяния из средней части исследуемых углеродных волокон УКН/5000 при воздействии осевой нагрузки величиной 1...1.5 % от разрушающей (предел прочности при растяжении 2500 МПа) в направлении волокон, в диапазоне частотного сдвига 1150...1750 см⁻¹ и при значениях длин волн источника лазерного возбуждения 488, 532, 633 и 785 нм (рис. 5). Наибольшая чувствительность молекул углеродных волокон УКН/5000 наблюдается при воздействии длины волны лазера равной 488 нм. На спектрах комбинационного рассеяния (рис. 5) представлены две основные полосы, которые характеризуются шириной в диапазоне волновых чисел от 1330 см⁻¹ до 1585 см⁻¹: полоса *D* и полоса *G* соответственно. Отношение интенсивностей полос *D* и *G* (I_D/I_G)

применяли для оценки критерия активности поверхности наполнителя, связанной с наличием атомов углерода с некомпенсированной валентностью (L_a). Это отношение коррелирует с прочностью композиционного материала [7].

Количество атомов углерода с некомпенсированной валентностью на поверхности углеродного волокна УКН/5000 традиционного и обработанного плазмой рассчитывали с помощью функции Лоренца по формуле [6]:

$$L_a = C/(I_D/I_G),$$

где C — коэффициент, зависящий от линий лазерного возбуждения. Для значения длины волны источника лазерного возбуждения 488 нм, равен 4.4 [6].

Относительные положения полос *D*, *G*, значения отношений I_D/I_G и количество атомов углерода с некомпенсированной валентностью представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что полосы *D* и *G* показали одинаковые проявления во всех спектрах исследуемых углеродных волокон УКН/5000, которые соответственно наблюдаемы в диапазоне частотного сдвига 1150...1750 см⁻¹ ($\lambda = 8695...5714$ нм). Установлено, что после обработки атмосферной плазмой пиковая частота полос *D*, *G* для всех волокон несколько снизилась. Значение полной ширины полосы *D* для обработанных углеродных волокон увеличилось. Образцы углеродных

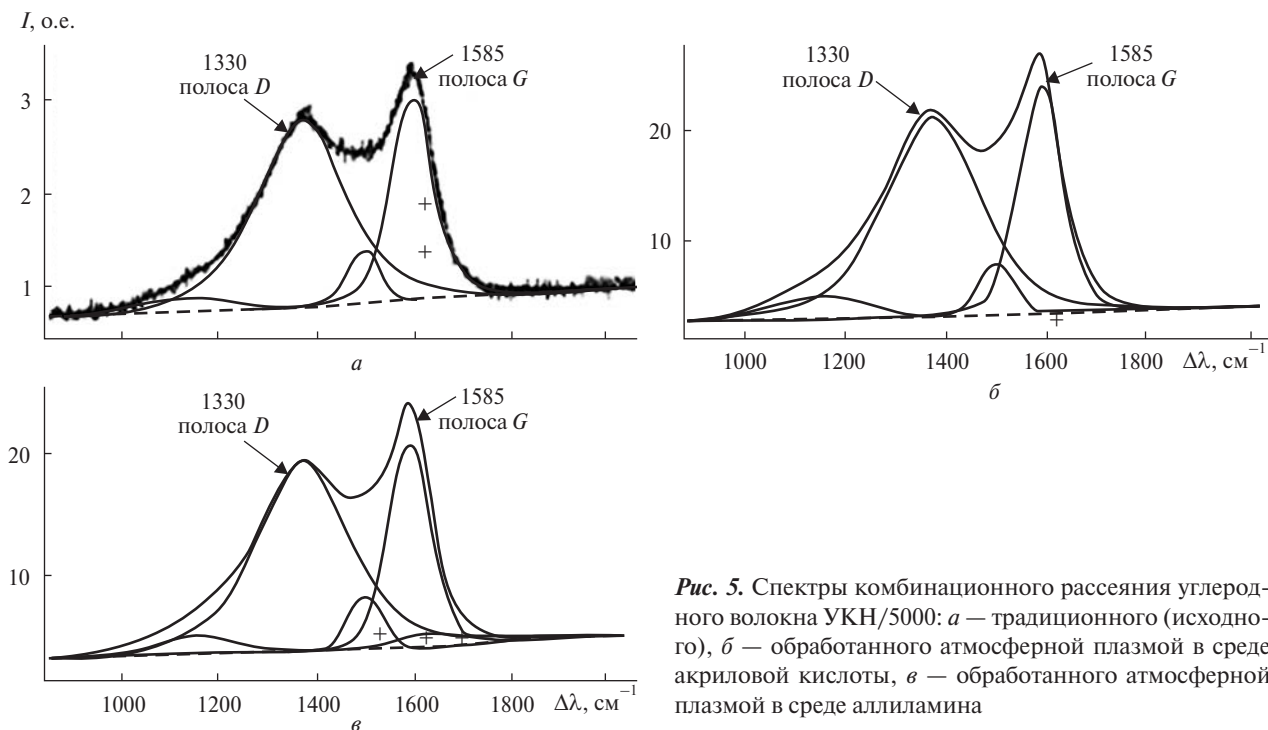


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния углеродного волокна УКН/5000: а — традиционного (исходного), б — обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, в — обработанного атмосферной плазмой в среде аллиламина

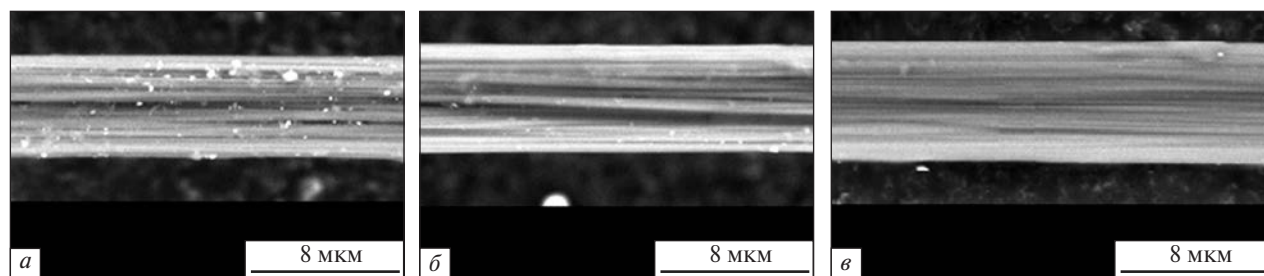


Рис. 6. Микроструктура поверхности углеродных волокон УКН/5000: а — традиционное ($d = 6.94$ мкм), б — обработанное плазмой с акриловой кислотой ($d = 7.05$ мкм), в — обработанное плазмой с аллиламином ($d = 7.03$ мкм)

Таблица 2. Экспериментальные значения интенсивности I пиков и их соотношение, полученные методом спектроскопии комбинированного рассеяния света

Наименование углеродного волокна УКН/5000	Полоса D			Полоса G			I_D/I_G	L_a
	I , отн. ед.	λ_0 , нм	$\Delta\lambda$, нм	I , отн. ед.	λ_0 , нм	$\Delta\lambda$, нм		
Традиционное	2749.43	1374.68	118.42	3252.54	1595.74	101.91	0.845	5.21
Обработанное атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты	1911.40	1373.20	124.95	2401.48	1589.30	103.04	0.796	5.53
Обработанное атмосферной плазмой в среде аллиламина	2251.32	1369.96	122.54	2754.75	1588.51	100.04	0.817	5.38

волокон УКН/5000, обработанных плазмой в среде аллиламина, показали увеличения ширины полосы D , равное 4.12 нм и уменьшение ширины полосы G на 1.87 нм относительно значения, полученного на традиционном волокне. Образцы углеродных волокон, обработанных плазмой в среде акриловой кислоты, показали увеличение ширины полосы D , равное 6.53 нм и увеличение значения ширины полосы G , равное 1.02 нм, что не противоречит возникновению более упорядоченной структуры углеродного волокна.

При исследовании традиционных (в состоянии поставки) углеродных волокон УКН/5000 отношение интенсивностей полосы D к полосе G составляет 0.845.

Наибольшее снижение отношения интенсивности I_D/I_G установлено на образцах углеродных волокон УКН/5000, обработанных атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты, составляющее 0.796, которое коррелирует с прочностными показателями.

При обработке волокна атмосферной плазмой в среде аллиламина получено значение отношения интенсивностей полосы D к полосе G , составляющее 0.817.

Рассчитанное количество атомов углерода с некомпенсированной валентностью в исследуемых традиционных углеродных волокнах УКН/5000 составляет 5.21, в обработанных атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты — 5.53, в среде аллиламина — 5.38. Увеличение количества атомов углерода на 6 % при обработке волокна плазмой с акриловой кислотой

позволит спрогнозировать повышение физико-механических характеристик композита.

Исследование поверхности углеродного волокна УКН/5000 как исходного, так и после атмосферной плазменной обработки в среде акриловой кислоты и аллиламина также проводилось с использованием микроскопа «PhenomPro» (рис. 6).

Получено, что в поверхностном слое угленаполнителя в состоянии поставки наблюдаются частицы посторонних включений, которые могут быть ответственны за снижение адгезионных характеристики в контакте «наполнитель — матрица». Состояние поверхности углеродных волокон после обработки плазмой совершенно иное. На них отсутствуют посторонние включения и имеются только продольные бороздочки, которые могут способствовать механическому сцеплению на границе контакта «наполнитель — матрица».

Выводы. Проведены исследования поверхности традиционных низкомодульных углеродных волокон УКН/5000 и обработанных волокон атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и аллиламина методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии и электронно-микроскопического анализа.

На основании проведенных исследований показана целесообразность применения атмосферной плазменной обработки для активирования поверхности наполнителя (углеродных волокон) и адсорбирования на ней активных функциональных групп, ответственных за адгезионную прочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверин В. А., Гольдин Л. Л., Лейман В. Г., Теврюков А. А. *Газоразрядная плазма: Учеб. пособие*. Москва: МФТИ, 1997.
2. Мазалов Л. Н. *Рентгеновские спектры*. Новосибирск: ИНХСОРАН, 2003. 329 с.
3. Нефедов В. И. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник*. Москва: Химия, 1984. 256 с.
4. Deng S., Ye L. Influence of fiber-matrix adhesion on mechanical properties of graphite/epoxy composites. 1. Tensile, flexure and fatigue properties. *J. Reinforced Plastics and Composites*. 1999. **18**(11). P. 1021—1040.
5. Fukunaga A., Komami T., Ueda S., Nagumo M. Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. *Carbon*. 1999. **37**(7). P. 1087—1091.
6. Matthews M. J., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Endo M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B*. 1999. **59**(10). P. R6585—R6588.

7. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970. **53**(3). P. 1126.
8. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota, Perkin–Elmer Corporation, 1979.

Стаття надійшла до редакції 05.07.2019

REFERENCES

1. Averin V. A., Goldin L. L., Lejman V. G., Tevryukov A. A. (1997). *Discharge plasma*. Moscow: MFTI [in Russian].
2. Mazalov L. N. (2003). *Rentgenovskie spektry*. Novosibirsk: INHSORAN.
3. Nefedov V. I. (2003). *X-ray electron spectroscopy of chemical compounds*. Moscow.
4. Deng S., Ye L. (1999). Influence of fiber-matrix adhesion on mechanical properties of graphite/epoxy composites. 1. Tensile, flexure and fatigue properties. *J. Reinforced Plastics and Composites*, **18**(11), 1021–1040.
5. Fukunaga A., Komami T., Ueda S., Nagumo M. (1999). Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. *Carbon*, **37**(7), 1087–1091.
6. Matthews M. J., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Endo M. (1999). Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B*, **59**(10), R6585–R6588.
7. Tuinstra F., Koenig J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *J. Chemical Physics*, **53**(3), 1126.
8. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E. (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota, Perkin–Elmer Corporation.

Received 05.07.2019

І. О. Гусарова¹

нач. відділу, канд. техн. наук

Т. А. Манько²

д-р техн. наук, проф.

О. П. Роменська¹, інж. 2 кат.,

E-mail: olgaromenskaja@gmail.com

О. В. Литом¹, інж. 2 кат.

¹ ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля»,
вул. Криворізька 3, Дніпро, Україна, 49008

² Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
Просп. Гагаріна 72, Дніпро, Україна, 49010

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВПЛИВУ ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОМОДУЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Досліджується механізм впливу плазмової обробки на властивості низькомодульних вуглецевих волокон. Плазмові потоки є одним із перспективних напрямків підвищення адгезії вуглецевого волокна до епоксидної матриці, і відповідно, підвищення міцності композитних матеріалів. Описано технологію обробки вуглецевих волокон (традиційних) плазмою діелектричного бар'єрного розряду, де за плазмоутворювальний газ використовується повітря. Для активації плазмоутворювального газу і насичення його функціональними групами обробку запропоновано проводити з додаванням хімічних прекурсорів — акрилової кислоти та аліламіну. Метою використання хімічних прекурсорів — акрилової кислоти та аліламіну є створення на поверхні вуглецевого волокна функціональних груп : OH, COOH, C=O, C-O-C, -O-O-, NH₂, N та інших, відповідальних за спроможність матеріалу до зшивання з епоксидною матрицею.

Приведено результати досліджень поверхневого шару первинних (традиційних) та оброблених атмосферною плазмою вуглецевих волокон методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, раманівської спектроскопії (комбінаційного розсіювання світла) та електронно-мікроскопічного аналізу. Зроблено висновки про виконану роботу і оцінку отриманих результатів.

Отримані свідчення про поверхневий склад низькомодульних вуглецевих волокон дозволили зробити висновок про доцільність використання атмосферної плазмової обробки для поверхневої активації наповнювача (вуглецевих волокон) і адсорбції на ній активних функціональних груп, що відповідають за адгезійну міцність.

Ключові слова: низькомодульні вуглецеві волокна, обробка плазмою, рентгеноелектронна спектроскопія, інфрачервона спектроскопія.

*I. A. Gusarova*¹

Head of department, Cand. Sci. in Tech.

*T. A. Man'ko*²

Dr. Sci. in Tech., Professor

*O. P. Romenska*¹, Engineer,

E-mail: olgaromenskaja@gmail.com

*O. V. Litor*¹, Engineer

¹ Yuzhnoye State Design Office,

3, Krivorizka Str., Dnipro, Ukraine 49008

² Oles Honchar Dnipro National University,

72 Gagarin Ave, Dnipro, Ukraine, 49010

RESEARCH OF THE MECHANISM OF INFLUENCE OF PLASMA PROCESSING ON THE PROPERTIES OF LOW MODULUS CARBON FIBERS

The mechanism of influence of high-energy plasma flows on the properties of low modulus carbon fibers is studied. Plasma treatment is a promising direction for increasing the adhesion of carbon fiber to an epoxy matrix and the strength of composite materials. We present the technology for processing of the traditional carbon fiber with the plasma of the dielectric barrier discharge, where air acts as a plasma-forming gas. The activation of the plasma-forming gas and its saturation with functional groups was proposed to be carried out with the addition of chemical precursors — acrylic acid and allylamine. The purpose of using chemical precursors is to create functional groups OH, COOH, C = O, C-O-C, -O-O-, NH₂, N, and others on the surface of carbon fiber. These groups are responsible for the ability of the material to crosslink with the epoxy matrix.

The results of studies of the surface layer of traditional carbon and atmospheric plasma-processed fibers by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and electron microscopic analysis are presented. The obtained results and their assessment are given.

The data on the surface composition of low-modular carbon fibers made it possible to assess the expediency of using the atmospheric plasma treatment to activate the surface of the filler (carbon fibers) and adsorb on it the active functional groups responsible for adhesive strength.

Keywords: low modulus carbon fiber, plasma treatment, X-ray electron spectroscopy, infrared spectroscopy.