

**М. М. Прокопів, О. В. Харченко** кандидати технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, E-mail: keramtex@ukr.net; injenner214@bigmir.net*

## **ВПЛИВ УМОВ СПІКАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ІНСТРУМЕНТУ ІЗ ОСОБЛИВОДРІБНОЗЕРНИСТОГО СПЛАВУ WC-6Co**

*Подано результати дослідження впливу умов спікання на структуру, фізико-механічні властивості особливодрібнозернистого твердого сплаву WC-6Co і експлуатаційну стійкість інструменту із нього в умовах розточування отворів малого діаметра. Встановлено, що пластини виготовлені по технології ВКС за спеціально розробленим режимом і електроспіканням при розточуванні отвору  $\Phi$  25 мм в деталі сталі 20X13 забезпечують обробку з точністю  $\pm 0,05$  мм на довжині відповідно 300 і 200 мм. Ціна пластин після ВКС в 5 разів менша, ніж ціна пластин після ЕС*

**Ключові слова:** спікання, вакуумне, вакуумно-компресійне, електроспікання, розточування, точність отворів

На сьогодні в металообробній галузі існує гостра проблема заміни шліфування на високопродуктивну лезову обробку отворів малого діаметру у виробів із високозносостійких матеріалів спеціального призначення.

Для проведення даної операції робоча частина різальної крайки пластини повинна мати гострий ( $>80^\circ$ ) і малий радіус (0,1–0,2 мм). Такі умови роботи металорізального інструменту згідно ISO класифікуються, як важкі умови. Тому матеріал для виготовлення такого інструменту, крім високої твердості, повинен мати і високу механічну міцність.

Для розточування отворів в деталях із жароміцних і нержавіючих сталей, чавунах і алюмінієвих сплавах згідно ISO рекомендується використовувати особливодрібнозернистий твердий сплав (ТС) WC–6Co під маркою BK60M [1, 2].

Відомо, що експлуатаційні властивості твердих сплавів, крім властивостей вихідних порошків, залежать і від умов спікання.

Так традиційні технології спікання: в метано-водневому середовищі [3] і в вакуумі [4], які були розроблені ще в 30–40-х роках минулого сторіччя, не забезпечують формування структури ТС з повністю ліквідованими залишковими мікропорами, що негативно впливає на їх якість.

На сьогодні провідні фірми світу в промисловій технології виготовлення твердосплавного інструменту застосовують вакуумно-компресійне спікання (ВКС) під тиском газу до 10 МПа [5]. Останнім часом інтенсивно розробляється технологія електроспікання [6].

Вітчизняні виробники твердосплавної продукції з об'єктивних економічних причин продовжують використовувати традиційні технології спікання твердосплавного інструменту невисокої якості.

В ІНМ НАН України проведено комплексні дослідження закономірностей впливу тиску газу при ВКС на структуру, фізико-механічні і експлуатаційні властивості різних марок твердого сплаву [7–10].

Значно вищий, ніж при ВКС, рівень твердості і тріщиностійкості твердого сплаву BK60M було досягнуто при електроспіканні (ЕС) в твердій фазі [6].

В [10, 11] показано, що експлуатаційні властивості інструменту із твердих сплавів не завжди корелюються з їх структурними і фізико-механічними характеристиками.

На сьогодні нам невідомо, в яких умовах спікання можна досягти максимальної стійкості інструменту із твердого сплаву BK60M при розточуванні отворів малого діаметру.

Мета дослідження – визначити вплив умов спікання на властивості та експлуатаційну стійкість інструменту із твердого сплаву ВК60М в умовах розточування отворів малого діаметру.

#### Матеріали і методи дослідження

Для виготовлення зразків використовували стандартну суміш ВК60М виробництва (1998 р.) Кіровоградського заводу твердих сплавів.

Одну партію (Р1) зразків одержували вакуумним спіканням (ВС) в печі СШВэ 1,25 при  $p = 10^{-2}$  МПа,  $T = 1450$  °С та ізотермічній витримці  $\tau = 20$  хв.

Другу партію (Р2) одержували (ВКС) в розробленій в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України лабораторно-промислової установці (рис. 1 а), по спеціальному розробленому на основі результатів досліджень [6, 9, 12] режиму (рис. 1 б) під тиском газу 3 МПа.

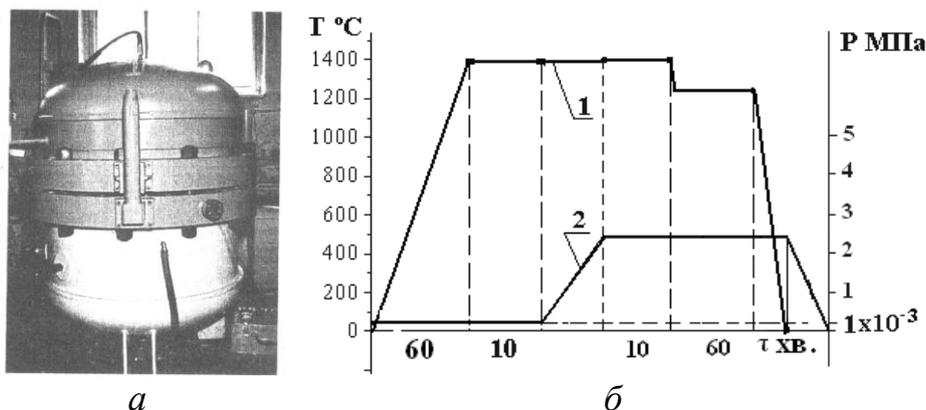


Рис. 1. Лабораторно-промислова установка (а) та режим вакуумно-компресійного спікання (б) для спікання твердих сплавів WC-Co груп М та ОМ: 1 – графік температури; 2 – графік тиску

Як видно із рис. 1 б особливістю даного графіка є висока швидкість напуску газу до робочої величини після стадії вакуумного спікання, короточасна витримка при температурі ( $T = 1450$  °С) рідкофазного спікання і підстиження з витримкою до температури 1200 °С твердофазного спікання.

В таких умовах спікання мінімізуються процеси рекристалізації, карбідних зерен в структурі твердого сплаву, рівень залишкової мікропористості збільшується вплив твердофазних реакцій. Це забезпечує високу міцність як міжзеренних границь так і всього сплаву, також його міцність, твердість.

Виготовлення третьої (Р3) партії зразків проводили методом електроспікання (ЕС) в установці [9] під тиском 40 МПа і температурі 1320 °С впродовж 10 хв.

Дрібну мікропористість (до 50 мкм), прошарки зв'язки на основі Со і зерна WC досліджували за ГОСТ 9391-80 на оптичному мікроскопі МІМ-6 при збільшенні в 100. Розподіл зерен за фракціями визначали методом Глаголева при збільшенні в 1350 на травлених у реактиві Мураками шліфах за допомогою оптичного мікроскопу МІМ-8М та мікроскопу ЛОМО «Метам Р-1». Поверхні зломів на РЕМ (Carl Zeiss Jena)

Густина сплаву вимірювали методом гідравлічного зважування. Коерцитивну силу спечених зразків визначали за допомогою коерцитиметра ІКС-96М згідно ГОСТ 24915-81. Твердість твердих сплавів визначали за методикою Віккерса (ГОСТ 2999-75). Границю міцності при вигині ( $R_{bm}$ ) (МПа) визначали за методикою згідно з ГОСТ 18288-94.

Дослідження експлуатаційної стійкості проводили при розточуванні отвору діаметром 25 мм в заготовці із сталі 20Х13 (ГОСТ 5632-72,  $\sigma_b = 647$  МПа, НВ 197) довжиною 200 мм. В якості різальної пластин використовували штабки розміром 5Ч5Ч15 мм. Заточку різальних крайок виконували як для пластин (Тип 06330 ГОСТ 25397-90). Радіус при вершині складав 0,2 мм.

Режими операції розточування наступні: швидкість різання – 150 м/хв.; глибина різання – 0,2 мм, подача – 0,11 мм/об.

В якості критерію зношування було взято величину  $h_z$  мм стрічки зношення на задній поверхні різальної крайки. Вимірювання  $h_z$  проводили через кожні 5 хв. точіння на інструментальному мікроскопі МИМ-8М із збільшенням в 500 раз.

### Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження структурних та фізико-механічних властивостей сплаву ВК60М після спікання в різних умовах наведено в таблиці.

### Структурні характеристики, фізико-механічні властивості твердого сплаву ВК60М, які спікали за різними технологіями

Характеристика сплаву	Технології спікання		
	ВС (P1)	ВКС (P2)	ЕС (P3) [8]
Коерцитивна сила $H_c$ , кА/м	150	180	215
Густина $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	14,65	14,78	14,95
Твердість HRA	89,7	91,2	93,2
Границя міцності під час згинання $R_{bm}$ , МПа	1450	1756	1895
Тріщиностійкість, $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	11,1	11,8	15,3
Середній розмір зерна $d_{wc}$ , мкм	1,51	1,42	1,13
Об'ємна пористість, %	Д2 0,02-Д3 0,03	A1 0,1	A1 0,01
Кількість пор розміром > 50 мкм	62x5, 51x3	-	-
Розмір великих зерен WC та їх скупчень, мкм	10-15 (20)	8-12	8-10
Розмір кобальтової фази, мкм	0,5-1,5 (2,5)	0,5-1,2	0,5-0,8

З аналізу даних в таблиці видно, що в структурі зразків після спікання у вакуумі, P1 (рис. 2 а), як і очікувалось, присутні залишкові мікропори (вказано стрілками) на рівні Д2 0,02-Д3 0,03 і окремі крупні пори розміром >50 мкм.

У структурі зразків P2 після ВКС і P3 після ЕС присутня залишкова мікропористість на рівні відповідно A1 0,1 і A1 0,01 а окремі крупні пори розміром >50 мкм взагалі відсутні. Це відповідає аналогічним характеристикам імпортного аналогу. За розміром карбідних зерен структура зразків P1 і P2 класифікується як дрібнозерниста (діапазон 1,30–1,50 мкм). При цьому розмір карбідних зерен для зразка P2 на 0,1 мкм більший, ніж відповідний розмір в структурі зразка P3.

Зразки P3 після ЕС мають найвищі характеристики густини, міцності при вигині, твердості і тріщиностійкості.

За комплексом структурних характеристик і фізико-механічних властивостей зразки твердого сплаву ВК60М одержані ЕС, у найбільшій мірі відповідають рівню властивостей, які повинні мати тверді сплави для роботи у важких умовах точіння.

На рис. 2 наведено мікроструктури і фрактограми зразків P1, P2 і P3. Фотографія мікроструктури зразка P3 ідентична фотографії мікроструктури зразка P2.

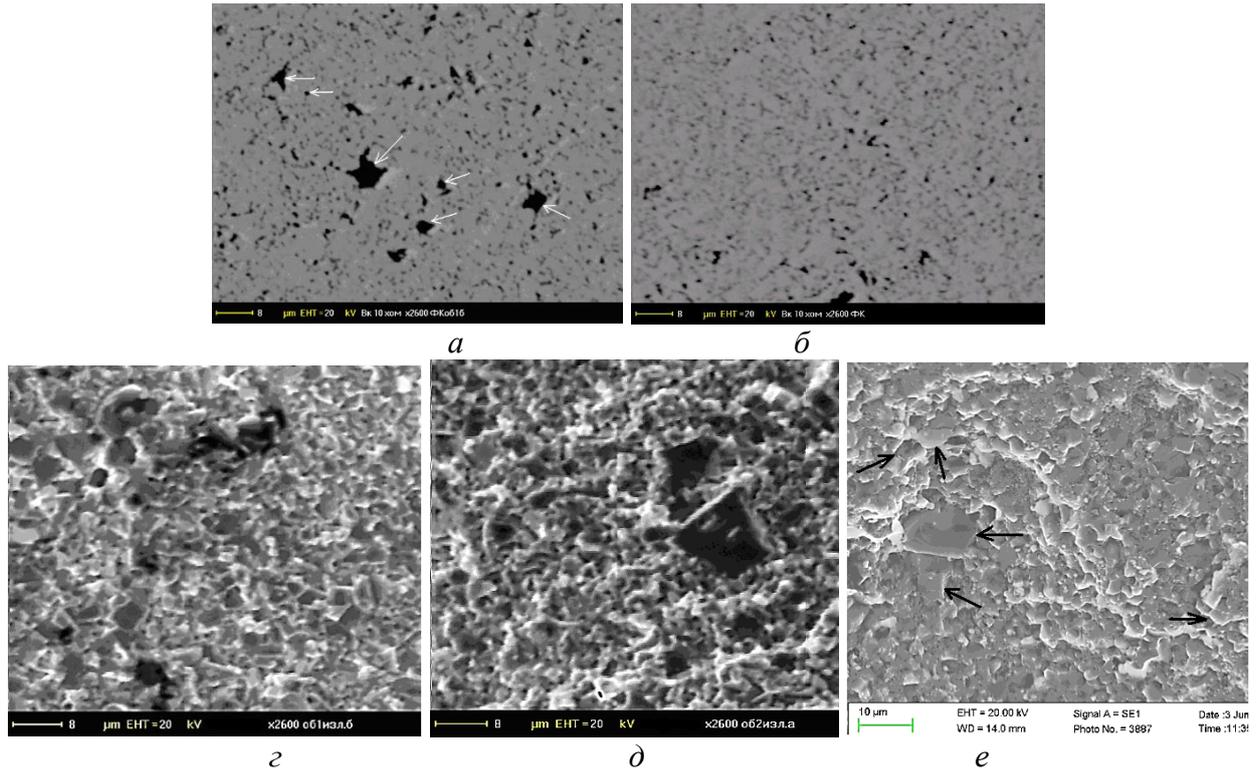


Рис. 2 Мікроструктури (а, б) та фрактограми (г – е) зразків спечених: а, г – вакуумне спікання P1; б, д – вакуумно-компресійне спікання (P2); е – електроспікання P3.

Як видно з фрактограм (рис. 2 г, д, е) в об'ємі зразків незалежно від способу спікання присутні крупні зерна WC, розміром більше 12 мкм та їх скупчення (показані стрілками). Для зразків P1 і P2 їх присутність часто обґрунтовується рекристалізаційними процесами, які характерні при рідкофазному спіканні твердих сплавів. Наявність їх в структурі зразку після

ЕС (рис. 2 е) у твердій фазі вказує на те, що вони були присутні у вихідній суміші.

Із рис. 2 г видно, що переважна частина зерна WC в зразку після ВС має ограничену рекристалізовану форму. Важливо відмітити, що на зображенні поверхні злому зразка після ВС велику (до 30%) площу займають плоскі фасетки. Це свідчить про транскристалітне руйнування карбідних зерен.

В зразку P2 після плоскі фрагменти структури не перевищує 15 %. Тобто розроблена технологія ВКС зменшує процес рекристалізації карбідних зерен.

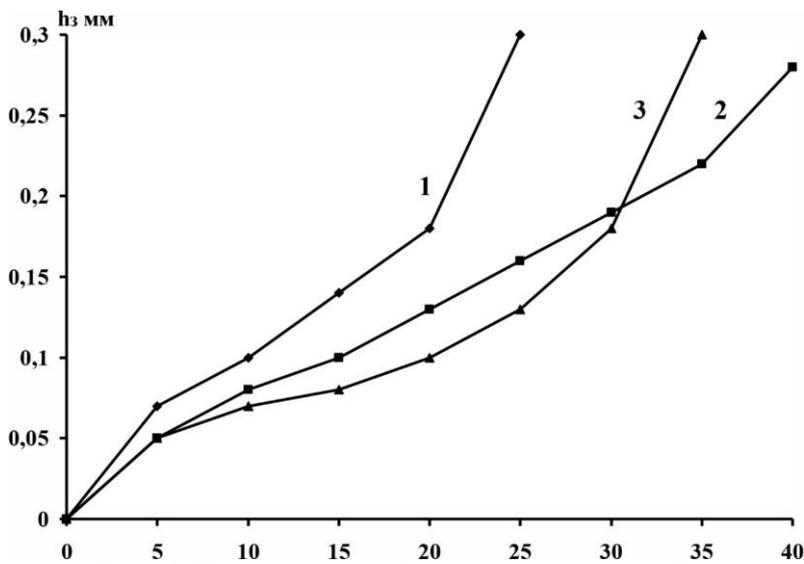


Рис. 3 Кінетичні графіки зміни розміру  $h_3$  стрічки зносу на задній поверхні пластин в залежності від умов їх спікання: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3

Базуючись на вищенаведених результатах досліджень, можна спрогнозувати збільшення експлуатаційної стійкості зразків із твердого сплаву ВК6ОМ, які спікалися в ряду ВС→ВКС→ЕС.

Результати дослідження зношування різальних пластин із твердого сплаву ВК6ОМ після спікання в аналогічних вищенаведених умовах представлені на рис. 3.

Характеризуючи графіки стійкості встановлено, що у пластин Р1 вже після 10 хв. роботи величина зносу по задній поверхні почала катастрофічно рости, що впливає на точність поверхні отвору. За цей час пластина обробила 120 мм поверхні отвору. При цьому припуск на розмір становив  $\pm 0,25$  мм.

Для пластин Р2 до 30 хв.  $h_3 = 0,17$  мм відбувається стабільна інтенсивність зносу впродовж 25 хв. точіння. За цей час пластина обробила 290 мм. Характерно, що з 30 до 40 хв. точіння інтенсивність зношування не змінюється.

Аналогічні до пластини Р3 показники має пластина Р3 (гр.3) до 30 хв точіння. Разом з тим, після 30 хв точіння інтенсивність зношування починає різко зростати.

Проведені перерахунки часу роботи на довжину оброблюваної поверхні показали:

– для отримання точних отворів по розміру з жорсткими допусками ( $\pm 0,05$  мм) і довжиною до 200 мм необхідно використовувати пластини виготовлені по технології ВКС і електроспікання.

Використання пластин Р3 дозволяє обробити отвори на 20% довші, ніж пластина Р2, довжини, але з припуском  $\pm 0,08$  мм.

Враховуючи, що ціна пластин після ЕС в 5 разів більша ніж у ВКС можна сказати, що за критерієм ціна – якість останні більш конкурентними для виготовлення таких деталей.

### **Висновки**

Показано, що фізико-механічні властивості твердого сплаву ВК6ОМ збільшується в залежності від умов спікання в ряду: вакуумне – вакуумно-компресійне – електроспікання.

Пластини після ВС непридатні для високоточного розточування отворів малого діаметру.

Для високоточної ( $\pm 0,05$  мм) обробки отворів малого діаметру необхідно використовувати в першому варіанті пластини після ЕС, а в другому варіанті пластини ВКС.

Пластини після ВКС мають переваги перед пластинами ЕС при збільшенні довжини отворів, або їх кількості.

За критерієм ціна-якість пластини після ВКС мають значну перевагу перед пластинами після ЕС.

*Представлены результаты исследования влияния условий спекания на структуру и свойства особомелкозернистого твердого сплава WC-6Co на эксплуатационную стойкость в условиях расточки отверстий малого диаметра. Установлено, что пластины изготовленные по технологии электроспекания при расточке отверстия диаметром 25 мм в стали 20X13 выдерживают допуск  $\pm 0,05$  мм на длине до 200 мм. При расточке длинномерных отверстий и допуска на размер  $\pm 0,15$  мм необходимо использовать пластины изготовленные по технологии вакуумно-компрессионного спекания.*

**Ключевые слова:** спекание, вакуумное, вакуумно-компрессионное, электроспекание, расточка, точность отверстий

**N. M. Prokopiv, O. V. Kharchenko**

*V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine*

### **THE INFLUENCE OF SUCTIONING CONDITIONS ON THE PROPERTIES AND THE PERFORMANCE OF THE INSTRUMENT OF THE SPECIFIC VOLTAGE SULFUR WC-6Co ALLOY**

*The results of the study of the influence of the conditions of sintering on the structure, physical and mechanical properties of especially fine-grained solid alloy WC-6Co and the operational stability of the tool from*

*it in conditions of boring of small-diameter openings are presented. It was established that the plates, which are manufactured using the technology of VCS under a specially developed mode of electrical welding during the boring of the 25 mm hole in the 20X13 steel part to provide machining with an accuracy of  $\pm 0.05$  mm in length, respectively, of 300 and 200 mm. The price of plates after VCS is 5 times less than the price of plates after the EU.*

**Key words:** sintering, vacuum, vacuum-compression, electric welding, boring, precision of openings

### Література

1. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковський В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.
2. Стандарт ISO 9001.
3. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – Киев: Наук. думка, 1995, – 202 с.
4. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 416 с.
5. Chen H., Zwang D., Li Y., Chen J. High performance sinter – HIP for hard metals // Proc. 15 Intern. Plansee Seminar 2001, V. 2. – P. 180–188.
6. Structure and properties of solid BK6-OM alloy after electrosintering / N. M. Prokopiv, E. S. Gevorkyan, O. V. Harchenko et al. // Functional Materials. – 2018. – 25. – N 2. – P. 267–273.
7. Прокопів М. М., Харченко О. В. Вплив величини тиску при охолодженні на структуру та властивості сплаву BK10 OM після компресійного спікання під тиском газу. // Вісник національного Технічного університету «ХПІ». – Харків НТУ «ХПІ», – 2013. – Вип. 57. – С. 149–154.
8. Прокопів М. М., Харченко О. В., Лукаш В. А., Цап І. В. Експлуатаційна стійкість інструменту із дрібнозернистого сплаву WC–8Co після вакуумно-компресійного спікання в різних умовах зварювання тертям з перемішуванням // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2017. – № 3 (64). – С. 144–148.
9. Патент України № 85351. МПК B22F 3/12 (2006.01), C22C 1/05. Спосіб одержання твердих сплавів. / М. М. Прокопів, О. В. Харченко, Н. М. Прокопів. – Опубл. 12.01.09; Бюл. № 1.
10. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Цап І. В.. Вплив умов спікання сплаву BK10 OM на кінетику й механізми зносу його в умовах чистового та ударного точіння // Матер. наук.-техн. конф. «Інтерпартнер 2008». – 2008. – С. 312–327.
11. Прокопів М. М., Харченко О. В. Вплив відпалу у вакуумі сплаву BK10 OM, спеченого у метано-водневу середовищі, на його структуру, фізико-механічні властивості, кінетику та механізми зносу в умовах різання // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. № 12. – С. 431–437.
12. Патент України № 101722. Спосіб виготовлення високощільних дрібнозернистих твердих сплавів / М. М. Прокопів, О. В. Харченко, Н. М. Прокопів, Ю. Д. Сердюк. – Опубл. 25.04.13; Бюл. № 8.

Надійшла 16.05.2019

## References

1. Panov, V. S., Chuvilin, A. M., & Falkovskii, V. A. (2004). *Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh* [Technology and properties of sintered solid alloys and products from them]. – Moskva: MISiS [in Russian].
2. Standard ISO 9001.
3. Bondarenko, V. P., & Pavlotskaya, E. G. (1995). *Spekanie volframovykh tverdykh splavov v pretsizionno kontroliruemoi hasovoi srede* [Sintering of tungsten solid alloys in a precisely controlled gas environment]. – Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
4. Falkovskii, V. A., & Klyachko, L. I. (2005). *Tverdye splavy* [Solid Alloys]. Moskva: Izdatelskii dom “Ruda i metally” [in Russian].
5. Chen H., Zwang D., Li Y., & Chen J. (2001). High performance sinter – HIP for hard metals. *Proc. 15 intern. Plansee Seminar, V.2*, 180–188.
6. Prokopiv, N. M., Gevorkyan, E. S., Harchenko, O. V., et al. (2018). Structure and properties of solid BK6-OM alloy after electrosintering. *Functional Materials, 25, 2*, 267–273.
7. Prokopov, M. M., & Kharchenko, O. V. (2013) Vplyv velychyny tysku pry okholodzhenni na strukturu ta vlastyvoli splavu VK10OM pislia kompresiinoho spikannia pid tyskom hazu [Influence of the pressure value upon cooling on the structure and properties of the alloy BK10 OM after compression sintering under gas pressure]. *Visnyknatsionalnoho tekhnichnoho universytetu “KhPI” – Bulletin of the National Technical University “KhPI”, 57*, 149–154 [in Ukrainian].
8. Prokopov, M. M., Kharchenko, O. V., Lukash V. A., & Zap I. V. (2017). Ekspluatatsiina stiikist instrumentu ziz dribnozernystoho splavu WC–8Co pislia vakuumno-kompresiinoho spikannia v riznykh umovakh zvariuvannia tertiam z peremishuvanniam [Operational stability of the instrument from fine-grained alloy WC-8Co after vacuum-compression sintering under different conditions of welding with mixing friction]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovyshch – Exploration and development of oil and gas fields, 3 (64)*, 144–148 [in Ukrainian].
9. Prokopov, M. M., Kharchenko, O. V., & Prokopov, N. M. (2009). Patent of Ukraine 85351 [in Ukrainian].
10. Prokopov, H. M., Bondarenko, V.P., Kharchenko, O. V., Tsap I.V. Vplyv umov spikannia splavu VK10 OM na kinetiku i mekhanizm yoho znosu v umovakh chystovoho ta udarnoho tochinna [Influence of the conditions of sintering of the alloy VK10 OM on the kinetics and mechanisms of its wear in the conditions of finishing and impact turning Proceedings from “Interpartner-2008” – Nauchno-tekhnicheskaiia konferentsiia “Interpartner-2008” – Scientific and technical conference “Interpartner 2008” (pp. 312–327). Kyiv [in Ukrainian].
11. Prokopov, M. M., & Kharchenko, O. V. (2009). Vplyv vidpalu u vakuumi splavu VK10 OM, spechenoho u metano-vodnevomu seredovyschi, nay oho strukturu, fiziko-mekhanichni vlastyvoli, kinetuku ta mekhanizmu znosu v umovakh rizannia [Influence of annealing in a vacuum of an alloy VK10 OM, sintered in a methane-hydrogen environment, on its structure, physical and mechanical properties, kinetics and mechanisms of wear under cutting conditions]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-*

*Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 12,  
– P. 431–437[in Ukrainian].

12. Prokopov, M. M., Kharchenko, O. V., Prokopov, N. M., Serdyuk, Yu. D. (2013). Patent  
Patent of Ukraine 101722 [in Ukrainian].

УДК 620.22:669.018.25

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-377-383

**A. F. Lisovsky and S. A. Davidenko**

*V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine. 2,  
Avtozavodskaia, Kyiv 04074, Ukraine, E-mail: lisovsky@ism.kiev.ua*

## **THERMODYNAMICS of FORMATION LIQUID INTERLAYERS in COMPOSITE MATERIALS**

*Composite materials consisting of refractory particles and a low-melting binder have been studied. In a composite body the process of the liquid outflow from a capillary into the body bulk have been described in terms of thermodynamics. An equation for the variation of the Helmholtz free energy of a microdispersed system during this process has been derived and the conditions, under which the liquid interlayers are either stable or unstable in the bulk of a composite body, have been established.*

**Key words:** composite material, liquid interlayer, thermodynamics

### **1. Introduction**

The object of the present investigation is composite materials consisting of refractory particles and metallic binder. They include cemented carbides, composite ceramics [1], contact materials [2], structural materials [3], etc. The structure of these materials forms during the liquid phase sintering, after which they present solid–liquid structured dispersed systems. The stability of liquid interlayers in such systems is of great importance for the development of advanced technologies like the capillary welding, formation of mesostructures [4], reinforcing of composite materials with metallic fibers, etc. For these processes to be effective, it is necessary to ensure stability of the liquid interlayer forming in a composite body during the liquid phase sintering. The problem can best be dealt with by first examining it from a thermodynamic standpoint and then explaining certain kinetic characteristics of the formation and disappearance of liquid metallic interlayers within a sintered composite body.

### **2. Thermodynamic investigation**

The Gibbs thermodynamics was used for the study of the stability of liquid interlayers in composite materials [5]. The investigations were made on the model of a system containing a vapor phase  $v$ ,  $n$  particles of a solid phase  $s$ , and a liquid  $l$ . The system contains region  $I$  filled by particles and a liquid (Fig. 1). Particles  $s$  formed a refractory skeleton that was saturated by the liquid  $l$ . In region  $I$  there was a capillary filled with the liquid  $l$  (Fig. 1 *a*). Region  $II$  of the system was filled solely by a vapor phase. In the final state of the system (Fig. 1 *b*) the liquid migrated from the capillary into the bulk of a composite body, the capillary became empty and was filled with the vapor phase. During the migration of the liquid, the particles in the refractory skeleton are regrouped, as a result of which the particle contact surface area  $A_{ss}$  decreases, the phase interface area  $A_{sl}$  in the composite material increases, and solid-vapor surface  $A_{sv}$  appears in the capillary. The process of the capillary emptiness proceeded at a constant temperature and volume of the system. Under these conditions the characteristic function that describes the state of the system is the Helmholtz free energy  $F$ .