



HAL
open science

Caractérisations physico-chimiques et mécaniques de composites à visée EMR (Énergies Marines Renouvelables)

Alexis Renaud, Stéphanie Mallarino, Sébastien Touzain, Florian Hache, Julien Valette

► **To cite this version:**

Alexis Renaud, Stéphanie Mallarino, Sébastien Touzain, Florian Hache, Julien Valette. Caractérisations physico-chimiques et mécaniques de composites à visée EMR (Énergies Marines Renouvelables). 21ème Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. hal-02420689

HAL Id: hal-02420689

<https://hal.science/hal-02420689v1>

Submitted on 20 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisations physico-chimiques et mécaniques de composites à visée EMR (Énergies Marines Renouvelables)

Physico-chemical and mechanical characterization of composites for EMR (Renewable Marine Energies)

A. Renaud¹, S. Mallarino¹, S. Touzain¹, F. Hache², J. Valette^{2,3}

1 : Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) UMR CNRS 7356
Pôle Sciences et Technologie, Université de La Rochelle
Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cedex 1 - France
e-mail : alexis.renaud@univ-lr.fr, stephanie.mallarino@univ-lr.fr et stouzain@univ-lr.fr

2 : Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) UMR CNRS 5295
Institut des sciences de l'ingénierie et des systèmes (INSIS), Université de Bordeaux
351 cours de la libération 33405 TALENCE Cedex
e-mail : florian.hache@u-bordeaux.fr

3 : Société TENSYL
48, rue Jacques de Vaucanson, Pôle Arts et Métiers, 17180 PERIGNY
e-mail : julien.valette@tensyl.com

Résumé

Les composites à matrice époxy renforcée par des fibres de verre sont largement utilisés dans les applications d'Énergies Marines Renouvelables (EMR) actuellement développées. Les conditions de service de ces matériaux dans ce contexte impliquent la combinaison de phénomènes de vieillissement mécanique (fatigue, fluage) et de vieillissement physico-chimique associé à la prise hydrique de ces systèmes immergés. Il s'agit ici de caractériser la nature et l'ampleur des modifications physico-chimiques des composites dans différentes conditions (eau douce, eau salée) et leur caractère réversible ou irréversible. Des échantillons de composite 1 pli à $\pm 45^\circ$ ainsi que des échantillons de matrice seule ont été immergés afin d'étudier la cinétique de prise en eau de ces matériaux dans les différentes conditions et d'évaluer l'impact de la prise hydrique sur leurs propriétés. Les échantillons ont ainsi été caractérisés dans leur état initial sec puis après atteinte de la saturation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par calorimétrie différentielle à balayage classique et modulée (DSC et MDSC) et par analyse mécanique dynamique (DMA). Les conclusions de cette étude permettront par la suite de pouvoir décrire l'état physico-chimique de matériaux composites plus épais en s'intéressant au couplage du vieillissement hygrothermique avec des phénomènes de vieillissement mécanique.

Abstract

Glass-fiber reinforced epoxy composites are widely used in Renewable Marine Energy applications (RME) which are under development. Operating conditions of those materials involves the combination of mechanical ageing (fatigue, creep) and physico-chemical ageing associated to the water uptake of those immersed systems. The purpose here is to characterize the nature and the scale of the physico-chemical changes in the composites in different conditions (fresh or sea water) and their reversibility. 1-ply composite samples with fibers oriented at $\pm 45^\circ$ and pure resin samples have been immersed in order to investigate the kinetics of the water uptake of such samples in different conditions and to evaluate the impact of the water uptake on their properties. Samples have been characterized at the initial dry stage and at the saturated state using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), classical and modulated differential scanning calorimetry (DSC and MDSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The outcomes of this study will further permit to describe the physico-chemical state of thicker composite materials, focusing on the coupling effects between mechanical and hygrothermal ageing.

Mots Clés : Vieillissement hygrothermique ; Propriétés physico-chimiques ; Hydroliennes ; Résine époxy ; Fibres de verre

Keywords : Hygrothermal ageing; Physico-chemical properties; Tidal turbines; Epoxy resin; Glass fibers

1. Introduction

Les Énergies Marines Renouvelables (EMR) sont depuis plusieurs années l'objet de multiples et divers projets de recherche et de développement en raison de leur potentiel à faire partie des solutions aux enjeux énergétiques actuels. De nombreuses technologies hydroliennes ont déjà été développées mais beaucoup sont encore à l'état de démonstration. La conception de telles installations implique l'utilisation importante de matériaux composites, notamment pour la confection des pales ou des arbres de transmission. Ces éléments sont soumis à une grande diversité de contraintes mécaniques et environnementales, selon leur type et leur localisation. La compréhension des mécanismes de dégradation de ces matériaux dans ces conditions spécifiques est donc un aspect essentiel pour anticiper la durabilité et la fiabilité de telles structures.

Ce travail, inscrit dans le cadre du projet ANR MEVEF (Maîtrise des Effets du Vieillissement sur l'Endommagement en Fatigue des matériaux composites stratifiés pour les EMR immergés), s'intéresse au comportement des matériaux composites en conditions de fatigue mécanique couplée à un vieillissement hygrothermique afin de proposer des modèles prédictifs affinés pouvant être utilisés dans la rédaction de notes réglementaires et ajuster les coefficients de sécurité actuellement employés.

Le choix du matériau s'est porté sur les composites de résine époxy renforcés par des fibres de verre, typiques de l'application visée. Dans un premier temps, il est nécessaire de s'intéresser à l'impact du vieillissement et de la fatigue mécanique de façon séparée afin de pouvoir pleinement identifier les phénomènes de couplage par la suite. Également, la caractérisation de la matrice seule est nécessaire pour la compréhension des phénomènes observables sur les matériaux composites. La cinétique du vieillissement hygrothermique et ses effets sur les propriétés physico-chimiques des matériaux sélectionnés ont donc été évalués dans différents environnements.

2. Matériaux étudiés

Les matériaux retenus pour les premières étapes de cette étude sont des plaques de composites matrice résine époxy/fibres de verre. De par la nécessité d'identifier des comportements à l'échelle du pli et de s'affranchir des phénomènes qui pourraient exister dans les zones d'inter-plis, des composites fins contenant un seul pli de renfort ont été préférés. De plus, l'étude de matériaux fins permet de minimiser les durées d'immersion nécessaires à la saturation en eau des échantillons. La matrice est obtenue par mélange d'un précurseur époxy Araldite LY 1568 et d'un durcisseur Aradur 3492, tous deux commercialisés par Huntsman. Après dégazage du mélange, les tissus de renforts de fibres de verre de dimensions 32 cm x 32 cm et de type Bx600 ($\pm 45^\circ$) fournis par Chomarat ont été imprégnés par infusion sur marbre à 40°C. Une étape de prise en gel du matériau de 2h30 à 70°C a été effectuée, suivie d'une post-cuisson à 120°C pendant 4 heures. Avec le procédé d'imprégnation LRI (Liquid Resin Infusion) et le renfort de masse surfacique 600g/m², l'épaisseur moyenne obtenue est de 0,6 mm. Afin de pouvoir identifier les phénomènes physico-chimiques associés à la matrice seule, des plaques de mélange Araldite LY 1568/Aradur 3492 ont été réalisées par coulée sur marbre puis post-cuites dans les mêmes conditions. Les différents échantillons ont été découpés au jet d'eau à haute pression puis conservés en conditions sèches dans un dessiccateur avec silica gel sous vide et à l'abri de la lumière jusqu'à leur immersion dans les conditions voulues.

3. Propriétés initiales des matériaux

Afin de pouvoir identifier d'éventuelles modifications chimiques des matériaux au cours de leur vieillissement, ceux-ci ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) dans leur état initial sec. Les spectres obtenus pour la matrice pure et le composite sont présentés dans la figure 1.

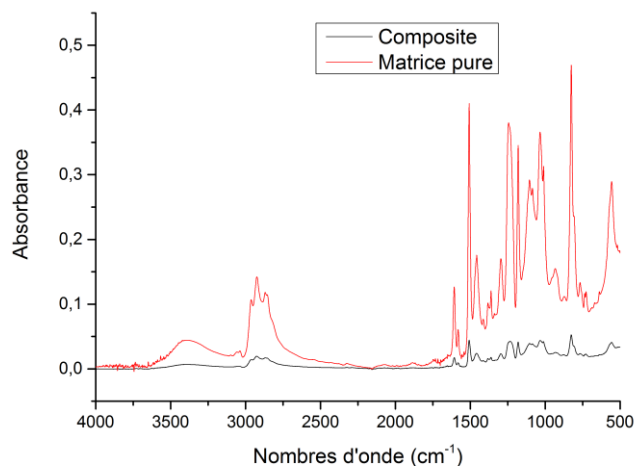


Fig. 1. Spectres infrarouges obtenus par FTIR sur la matrice et le composite dans leur état initial

Bien que cette technique ne soit pas quantitative, l'absorbance globale du matériau composite est significativement inférieure à celle de la matrice pure. Cela peut s'expliquer tant par la proportion plus faible de résine dans le matériau composite que par l'état de surface différent des matériaux, modifiant la qualité du contact lors de l'analyse. En revanche, les mêmes pics d'absorption sont observés pour les deux matériaux, confirmant leur signature chimique commune et donc la pertinence de la comparaison de ces deux matériaux. Enfin, l'absence de pic d'absorption à 915 cm^{-1} caractéristique du groupe époxy confirme la bonne réticulation des deux systèmes.

La température de transition vitreuse T_g est une grandeur incontournable dans la description de matériaux à matrices polymères. Elle peut être déterminée par différentes méthodes, les plus courantes étant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). Ces deux méthodes ont été employées afin d'évaluer la T_g initiale des matériaux étudiés.

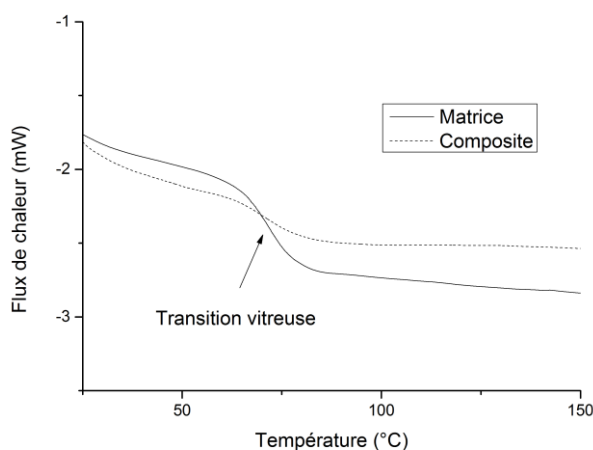


Fig. 2. Thermogrammes de la matrice seule et du composite secs obtenus par DSC (10 K/min)

La figure 2 présente les thermogrammes obtenus par DSC sur la matrice pure et sur le composite dans leur état initial, sec. La chute du signal associée au passage de la T_g est moins marquée dans le cas du composite, ce qui s'explique encore par la proportion de résine plus faible de ce matériau. Néanmoins, une même valeur de 73°C est obtenue pour les deux matériaux.

Les observations en infrarouge et en calorimétrie semblent montrer que la présence des renforts dans le composite ne perturbe pas significativement la réticulation de la résine époxy.

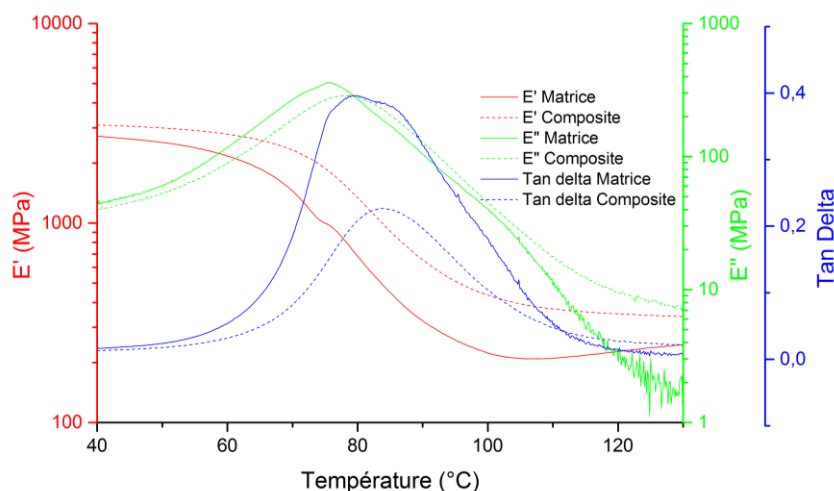


Fig. 3. Balayage en température en DMA en mode flexion (1 Hz, 30 μm) pour la matrice seule et le composite à l'état sec

Sur la figure 3 est représentée l'évolution avec la température des modules de conservation et de perte, E' et E'' respectivement, ainsi que l'évolution du facteur de perte $\tan \delta$ obtenues par DMA en flexion en mode encastrement simple. Les valeurs de modules de la matrice pure et du composite sont du même ordre de grandeur. Cette similitude s'explique par le fait que la sollicitation en flexion d'un matériau composite d'orientation de fibres de type $\pm 45^\circ$ met principalement en évidence la contribution mécanique de la matrice au détriment de la contribution des fibres. La température de transition vitreuse peut ici être déduite de la valeur maximale du facteur de perte, ici 79°C pour la matrice et 80°C pour le composite. Une telle différence n'est pas significative, surtout compte tenu de la différence de conductivité thermique induite par la présence de fibres de verre.

4. Vieillissement des matériaux

Les différents échantillons composites et de matrice pure (3 exemplaires par système et par condition) ont été immergés dans des bains à 35°C d'eau pure et d'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141) ajustés au même pH de 8,2.

La figure 4 expose les cinétiques de prise en eau de la matrice et du composite dans les deux milieux de vieillissement, normalisées par l'épaisseur des échantillons. Le calcul de la prise hydrique à un instant t est effectué comme suit :

$$M(t) = 100 \cdot \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où $m(t)$ est la masse de l'échantillon mesurée à l'instant t et m_0 est la masse initiale à l'état sec, avant immersion.

Pour les matériaux composites, des variations de taux de fibres peuvent être observées d'un échantillon à l'autre. Pour s'en affranchir, les données de prise en eau de ces échantillons ont été normalisées par le taux de résine estimé pour chaque échantillon comme montré sur la figure 4.b, en faisant l'hypothèse que les fibres de verre n'absorbent pas d'eau de façon significative et ne contribuent donc pas à la variation de la masse du composite.

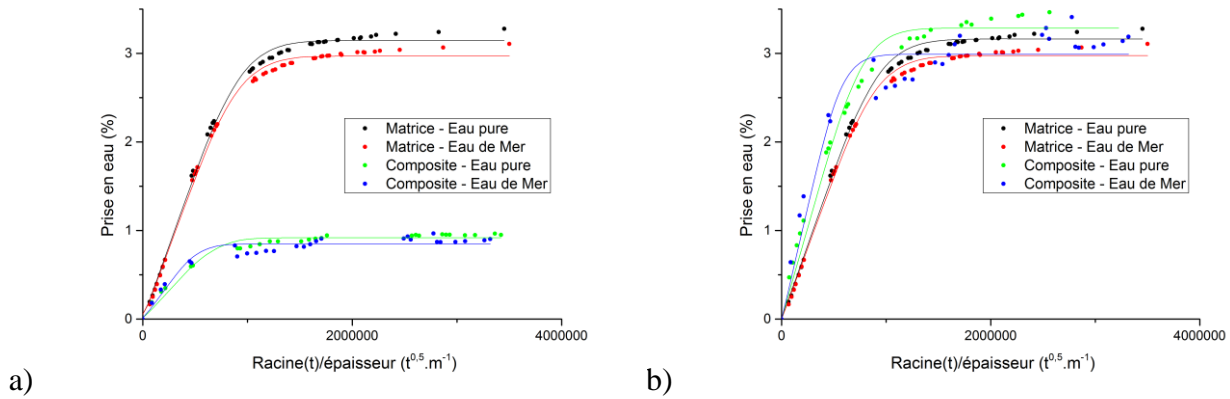


Fig. 4. Evolution de la prise en eau des échantillons dans différentes conditions (marqueurs) et modélisation selon la loi de Fick (lignes) avec a): valeurs expérimentales brutes et b) valeurs pondérées par la proportion massique de résine

Les profils d'absorption présentent dans chaque cas une pente linéaire dans les premiers instants d'immersion ainsi qu'une pseudo-saturation pour les temps d'immersion les plus longs. Ce type de profils de sorption comportant une déviation du comportement purement fickien a déjà été observé par bon nombre d'auteurs sur matériaux composites comme sur résines pures [1]–[3]. Un tel comportement peut alors être considéré comme obéissant à la seconde loi de Fick dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle à travers une plaque de matériau d'épaisseur finie [4]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Où C est la concentration en eau dans le matériau, t le temps et z la direction orthogonale au plan de la plaque de matériau. Cette équation trouve une solution analytique qui s'exprime comme suit :

$$M(D_z, M_s, t) = M_s \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D_z(2n+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \right] \right\} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où $M(D_z, M_s, t)$ exprime le pourcentage de prise en eau à un instant t par rapport à la masse initiale, e représente l'épaisseur du matériau, D_z le coefficient de diffusion dans la direction z orthogonale au plan du matériau et M_s la prise en eau à saturation pour un temps infini. L'ajustement des paramètres D_z et M_s par la méthode des moindres carrés permet d'obtenir les coefficients de diffusion et les masses à saturation pour les différents échantillons :

Echantillon	Environnement	D_z ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ($\times 10^{-13}$)	M_s (%)
Matrice	Eau pure	$2,1 \pm 0,06$	$3,19 \pm 0,07$
Matrice	Eau de Mer	$2,2 \pm 0,02$	$3,00 \pm 0,06$
Composite	Eau pure	$3,1 \pm 0,8$	$3,29 \pm 0,07$
Composite	Eau de Mer	$5,4 \pm 2,0$	$2,99 \pm 0,01$

Tab. 1. Résultats de l'ajustement des paramètres D_z et M_s pour les différents échantillons étudiés

Les résultats obtenus dans l'eau pure et l'eau de mer pour les échantillons de matrice seule apparaissent très similaires en termes de coefficient de diffusion et de saturation, bien que les conditions d'eau pure semblent mener à une valeur de saturation légèrement supérieure. Pour le cas des matériaux composites, il est difficile de tirer des conclusions fortes en raison de la forte disparité des résultats, attribuée à de potentielles variations du taux de fibres d'un échantillon à l'autre. Néanmoins, les matériaux composites semblent présenter des cinétiques de sorption légèrement supérieures aux échantillons de matrice pure. Cela peut être attribué à l'état de surface plus rugueux des échantillons composites, pouvant accélérer la sorption dans les premiers instants d'immersion.

5. Evolution des propriétés

Les propriétés physico-chimiques caractérisées à l'état initial des matériaux ont ensuite été évaluée à nouveau après une étape d'immersion telle que $\sqrt{t}/e > 1800000 \text{ s}^{0.5} \cdot \text{m}^{-1}$, soit dans la phase de saturation du matériau afin que les propriétés soient homogènes au travers de l'épaisseur.

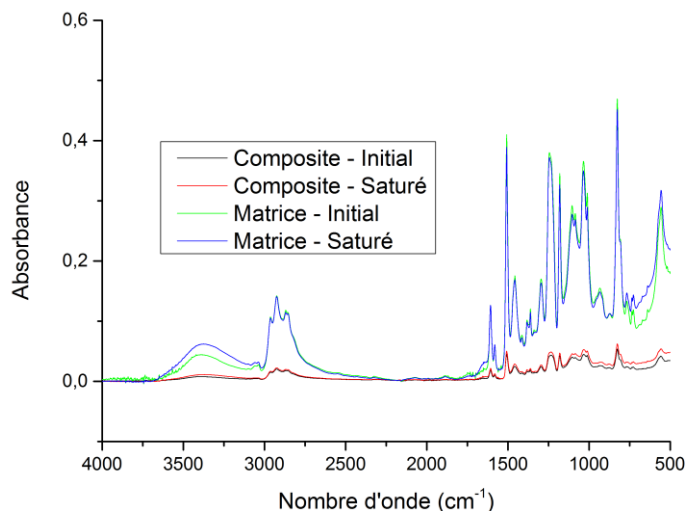


Fig. 5. Evolution du spectre infrarouge pour la matrice seule et le composite après saturation dans l'eau pure

Dans un premier temps, la potentielle évolution des propriétés chimiques a été vérifiée par FTIR. La figure 5, sur laquelle sont comparés les spectres avant et après immersion dans l'eau pure pour les deux types de matériaux, révèle qu'aucune modification chimique n'est observable sur les échantillons. Seule une augmentation de l'aire du large pic entre 3000 et 3700 cm^{-1} correspondant aux groupes hydroxyles témoigne de la prise en eau des matériaux. La même tendance s'observe dans le cas de l'eau de mer.

Ensuite, les propriétés thermodynamiques des échantillons ont été caractérisées. Cependant, les thermogrammes obtenus par DSC classique sur les échantillons saturés présentent un profil difficile à interpréter. En effet, comme illustré sur la figure 6, le passage de la T_g s'accompagne d'un pic endothermique, perturbant l'évaluation tant de la température de transition vitreuse que de la quantification du phénomène endothermique. En revanche, l'application d'une deuxième rampe de chauffe permet d'évaluer la température de transition vitreuse retrouvée après évaporation de l'eau absorbée. On mesure alors une T_g de 73°C, identique à la T_g initiale, ce qui met en évidence la réversibilité des variations de propriétés. Egalement, le pic endothermique n'est plus observé lors de la deuxième rampe en température.

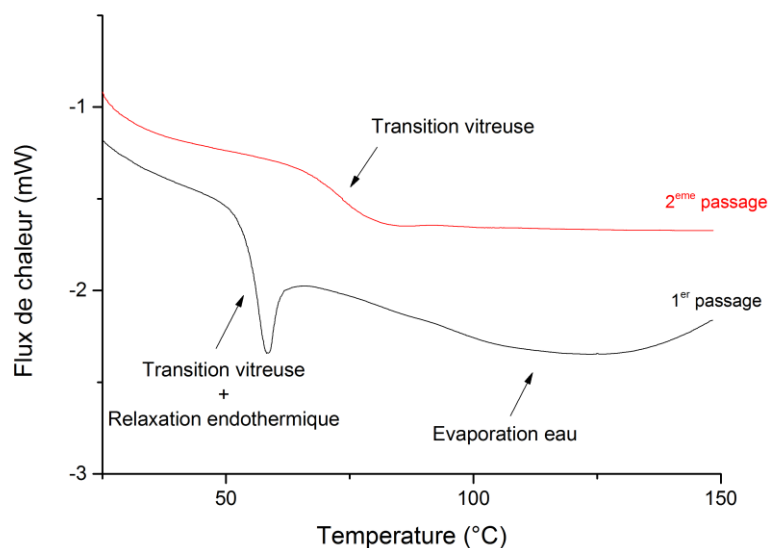


Fig. 6. Thermogramme obtenu par DSC classique sur un échantillon de matrice seule saturé dans l'eau pure

Pour passer outre la limitation du premier balayage en température, la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) a été employée. Cette technique permet de distinguer efficacement les phénomènes thermodynamiques liés à la chaleur spécifique de l'échantillon tels que le passage de la T_g des phénomènes cinétiques tels que des pics d'enthalpie exothermique ou endothermique, comme illustré dans la figure 7 sur un échantillon de matrice saturé dans l'eau pure. Le calcul de la T_g devient alors aisé et les phénomènes enthalpiques peuvent être identifiés clairement. On observe notamment un endotherme net au passage de la transition vitreuse. Ce pic est associé à la relaxation du réseau polymère de la résine suite à un phénomène bien connu dit de « vieillissement physique » [5], [6]. Des réorganisations à l'échelle moléculaire peuvent avoir lieu sous la température de transition vitreuse, permettant aux chaînes d'adopter des conformations plus basses en énergie. Cela se traduit par un léger endotherme lors de la chauffe au voisinage de la T_g .

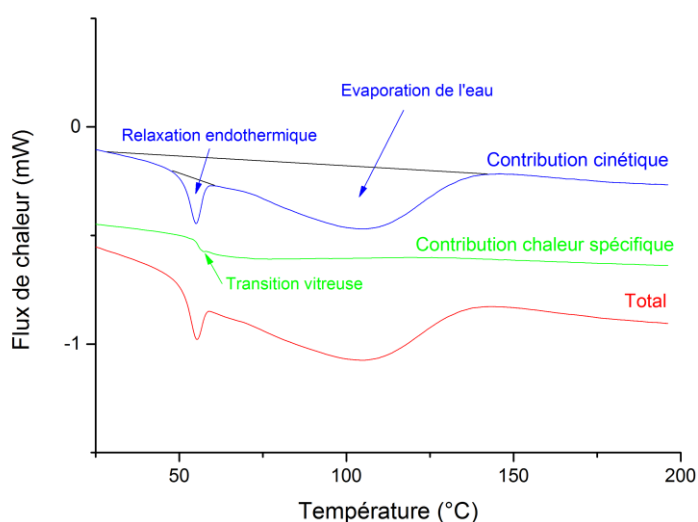


Fig. 7. Thermogramme obtenu par MDSC sur un échantillon de matrice seule saturée dans l'eau pure

En plus de cet endotherme net et localisé, un second endotherme étalé sur une large gamme de température est observable, dès la température ambiante jusqu'à plus de 130°C. Ce large endotherme est attribué à la désorption et à l'évaporation progressive de l'eau contenue dans le matériau lors de la chauffe. Afin de le confirmer, l'aire de ce pic endothermique a été estimée. En soustrayant la contribution du pic associé aux relaxations du réseau, on obtient une enthalpie totale d'environ 70 J/g. L'enthalpie d'évaporation de l'eau étant égale à 2257 J/g, on calcule ainsi que la masse correspondante à l'endotherme représente 3,1% de l'échantillon. Cette valeur est parfaitement cohérente avec les valeurs de prise en eau mesurées par gravimétrie.

La température de transition vitreuse des matériaux saturés a donc pu être estimée par MDSC ainsi que par DMA. Les valeurs obtenues via les deux techniques sont reprises dans la figure 8, ainsi que les valeurs mesurées lors d'un deuxième balayage en température.

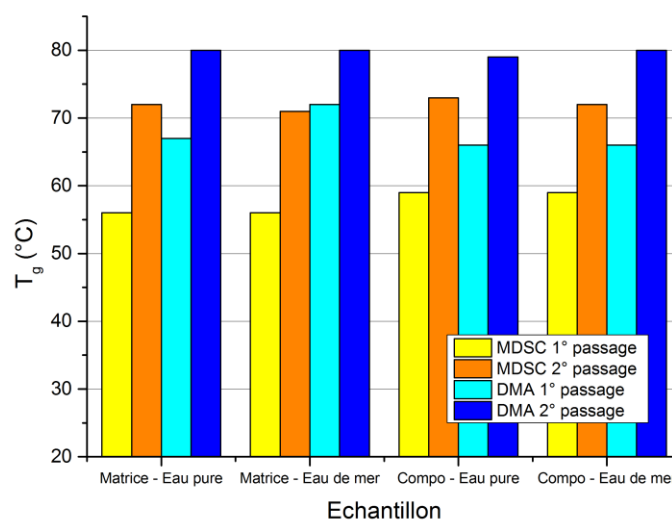


Fig. 8. Températures de transition vitreuse estimées par MDSC et DMA après immersion dans eau pure et eau de mer

On peut constater pour le composite comme pour la matrice seule, quel que soit le milieu de vieillissement, une nette diminution de la T_g de près de 15°C. Cette diminution est à attribuer à la plastification du réseau polymère associée à la présence d'eau dans le matériau.

A partir de sa T_g à sec, il est possible d'estimer théoriquement la variation de T_g d'un matériau polymère (on ne s'intéresse ici qu'à la matrice seule) lorsqu'il absorbe une quantité donnée d'eau via la loi de Fox [7]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\chi_m}{T_g(H_2O)} + \frac{1-\chi_m}{T_g(\text{polymère sec})} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec $T_g(H_2O)=134K$ et χ_m la proportion d'eau dans le matériau. En partant de la valeur de T_g mesurée par DSC de 73°C, on obtient une valeur calculée de 56°C pour un matériau saturé à 3,2% en eau, ce qui correspond aux valeurs obtenues expérimentalement. On calcule ensuite une T_g d'environ 63°C en partant de la valeur de 79°C obtenue par DMA, proche des 66°C mesurés expérimentalement.

L'abaissement de la T_g diminue d'autant plus l'écart entre la transition vitreuse et la température de travail de 35°C employée durant ces tests. Cela a pour effet de favoriser les phénomènes de vieillissement par relaxation structurale à l'origine du pic endothermique observé plus tôt en MDSC.

Bien que la T_g subisse une importante baisse lorsque le matériau atteint sa saturation en eau, les températures mesurées lors des deuxièmes rampes de chauffe laissent penser que cet abaissement soit grandement réversible. En effet, dans tous les cas, une température de transition vitreuse équivalente à celle des matériaux à l'état initial est retrouvée lors de la deuxième rampe en température.

6. Conclusion et perspectives

L'étude de systèmes fins (plaques fines de résine, composites 1 pli) immergés dans de l'eau pure ou de mer à 35°C a permis d'atteindre rapidement une pseudo-saturation des échantillons et d'évaluer la cinétique de prise en eau de ces matériaux. Les propriétés physico-chimiques obtenues à la saturation en eau de ces matériaux ont été évaluées par différentes techniques (FTIR, DSC, MDSC et DMA) et comparées à leurs propriétés initiales, à l'état sec. Il en ressort que la température de transition vitreuse est fortement abaissée (-15°C) par la présence d'eau, menant à des phénomènes de vieillissement physique observables notamment par MDSC. Cependant, il a également été observé que ces phénomènes de vieillissement étaient réversibles et que la T_g initiale était rétablie après un premier cycle de chauffe.

Il s'agira désormais de poursuivre l'étude de l'évolution des propriétés de ces matériaux sur des temps d'immersion plus longs afin de mettre en évidence des dégradations irréversibles des matériaux. Egalement, d'autres conditions de vieillissement spécifiques (alternances de température, alternances de salinité) représentatives par exemple de milieux estuariens [8] pourraient potentiellement induire des mécanismes et des cinétiques de vieillissement différents.

Enfin, le couplage de ces conditions de vieillissement avec une sollicitation mécanique des matériaux (fatigue, fluage) permettra d'observer l'évolution des propriétés des matériaux dans les conditions spécifiques de fonctionnement des composites dans les applications hydroliennes. La caractérisation des propriétés physico-chimiques d'un pli de composite et l'étude de leur évolution présentée ici permettra de décrire plus efficacement les propriétés de matériaux épais de plusieurs plis, vraisemblablement inhomogènes. De plus, la réversibilité des changements physico-chimiques du matériau constatée dans cette étude impose pour les futures expériences de maintenir l'état de saturation des échantillons dans les phases de manipulation, de transport et de sollicitation mécanique des matériaux.

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'avenir portant la référence ANR-10-IEED-0006-23. Nous remercions également les sociétés Huntsman et Chomarat pour leurs concours dans la réalisation de ces travaux.

Références

- [1] N. Tual, N. Carrere, P. Davies, T. Bonnemains, and E. Lolive, "Characterization of sea water ageing effects on mechanical properties of carbon/epoxy composites for tidal turbine blades," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 78, pp. 380–389, 2015.
- [2] A. Chateauminis, L. Vincent, B. Chabert, and J. P. Soulier, "Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis," *Polymer (Guildf.)*, vol. 35, no. 22, pp. 4766–4774, 1994.
- [3] A. Simar, M. Gigliotti, J. C. Grandidier, and I. Ammar-Khodja, "Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 66, pp. 175–182, 2014.
- [4] I. B. C. M. Rocha, S. Rajjmaekers, F. P. van der Meer, R. P. L. Nijssen, H. R. Fischer, and L. J. Sluys, "Combined experimental/numerical investigation of directional moisture diffusion in glass/epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, pp. 16–24, 2017.
- [5] M. Savvilidou, A. P. Vassilopoulos, M. Frigione, and T. Keller, "Effects of aging in dry environment on physical and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive for bridge construction," *Constr.*

- Build. Mater.*, vol. 140, pp. 552–561, 2017.
- [6] Q. Tao, G. Pinter, and T. Krivec, “Microelectronics Reliability Influence of cooling rate and annealing on the DSC Tg of an epoxy resin,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 78, pp. 396–400, 2017.
- [7] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, and S. Touzain, “Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry,” *Electrochim. Acta*, vol. 231, pp. 162–170, 2017.
- [8] S. J. . L. Robert S., Razet D., Gouilletquer P., Soletchnik P., Geairon P., Le Moine O., Faury N., Mineur F., Taillade S., “Evolution de la température et de la salinité dans l’estuaire de la Charente,” 2000.