

# L'eau et les matériaux horlogers : un attrait insoupçonné

Thierry Zesiger, Silvano Freti

## Laboratoire Dubois SA, La Chaux-de-Fonds, Suisse

## Résumé

Pour chacun d'entre nous, il va de soi que les conditions d'humidité ambiante lors de l'emboîtage influencent directement la quantité d'eau emprisonnée dans la tête de montre.

Mais qu'en est-il de l'eau cachée qui est « embarquée » avec les composants?

Ces travaux font suite à une étude précédente. Dans une démarche inédite, à l'aide de diverses techniques complémentaires, nous avons étudié quelques matériaux communément utilisés pour la production de composants horlogers. Leur capacité à introduire de l'eau dans la boîte, soit par leur surface, soit par leur volume a été mise en évidence. Les quantités d'eau ainsi déterminées sont comparées avec l'apport de l'air ambiant et la pénétration possible par une faille d'étanchéité.

Dans un exemple concret, nous avons déterminé que la quantité d'eau embarquée peut être suffisante pour que le test de condensation la révèle sans que l'étanchéité de la boîte ne soit mise en cause.

## Abstract

For all of us, it is obvious that, during the casing operation, the humidity conditions prevailing in the working environment directly impact the amount of water entrapped in the watch head.

But what about the hidden water «brought in» with the components?

This work follows a previous study. In a specific approach, using various complementary techniques, we have studied some materials commonly used for the production of watch components. Their ability to introduce water into the case, either by their surface or by their volume has been highlighted. The quantities of water thus determined are compared with the contribution of the ambient air and the possible penetration by a leak.

In a specific example, we have determined that the amount of water brought in may be sufficient for the condensation test to reveal it, without the water-tightness of the case being questioned.

## Introduction

Lors d'une première étude [1] nous avons mis en évidence la possibilité de réaliser une mesure de l'humidité absolue dans une boîte de montre par l'analyse des gaz résiduaires (RGA) au moyen d'un spectromètre de masse. Nous avons également évoqué dans nos conclusions la présence probable d'eau dans une boîte sous une forme autre que vapeur ou condensée.

D'une manière générale, nous pouvons considérer que la présence d'eau dans une montre, sous quelque forme que ce soit, est due à l'une ou l'autre des origines reportées ci-dessous, ou à une combinaison de celles-ci:

- L'eau sous forme vapeur dans l'air lors de l'emboîtage;
- L'eau qui pénètre depuis l'extérieur. Deux mécanismes peuvent intervenir ici: soit il s'agit d'une faille d'étanchéité, soit l'eau passe au travers d'un composant situé à l'interface entre l'intérieur et l'extérieur de la montre et dont la nature permet une diffusion;
- L'eau qui est «embarquée» avec les composants internes, soit dans leur volume, soit à leur surface.

C'est précisément à cette dernière catégorie que nous nous sommes intéressés, en nous focalisant principalement sur des matériaux ou des revêtements, constitutifs de composants et sur leur aptitude à transporter avec eux une certaine quantité d'eau.

## **Revue bibliographique**

Dans le domaine horloger, C. Attinger [2] avait déjà démontré l'importance de l'eau absorbée par les glaces de montre en verre organique, avec un gain de poids de l'ordre de 1.5 % à température ambiante. Il a relevé que la quantité d'eau absorbée est directement liée au volume de matière.

J.P. Renaud [3] résume des travaux antérieurs dans lesquels sont quantifiées l'absorption d'eau par un verre organique et sa diffusion à l'intérieur de la boîte. Selon cet article, pour un verre de 23.3 mm de diamètre et de 1.3 mm d'épaisseur, l'absorption à saturation est d'environ 20 mg et la diffusion, entre une Montreux

atmosphère saturée d'un côté et sèche de l'autre, peut atteindre 2 mg/jour. Il reporte également la quantité de 100 µg, suffisante pour saturer l'atmosphère interne d'une boîte de montre de même dimension à 20°C. Et de conclure de l'importance de ces phénomènes d'absorption et de diffusion.

CONGRES INTERNATIONAL

CIC2019

Société Suisse

Selon les données techniques actuelles de Hesa®-Glas, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), toujours utilisé comme verre de montre organique, présente une capacité d'absorption de 4.5 mg/cm<sup>3</sup>, soit environ 0.4 % de son poids, après une immersion de 4 jours [4]. Cela représente environ 3 mg d'eau pour une glace de 30 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur.

Le phénomène d'absorption d'eau par les polymères est bien connu et des normes existent pour le quantifier [5], [6]. G. Baschek [7] reporte l'absorption maximale d'une série de thermoplastes. Si le PC (polycarbonate) est relativement peu sensible à l'eau avec une absorption maximale de l'ordre de 0.3 % de son poids, de l'autre côté de l'échelle, le PA6 (polyamide ou Nylon 6) peut en absorber jusqu'à 10 % selon cette étude.

C. Arnold [8] a étudié l'absorption d'eau de résines époxy de grade aéronautique avec et sans fibres de carbone. On en retiendra que les résines sans fibres présentent une prise de poids à saturation de l'ordre de 3%. Cette valeur est peu dépendante de la température entre 20 et 80°C, mais très dépendante de l'humidité relative. Ainsi, une humidité relative de 60% permet déjà une absorption d'eau de 1.0%.

Les polymères ne sont pas les seules matières pouvant transporter de l'eau. Il nous a paru pertinent d'inclure à cette revue les matières non organiques qui sont capables d'embarquer de l'eau non pas en volume mais en surface par des phénomènes d'adsorption.

L'acier inoxydable, type 316L, bien connu des scientifiques travaillant avec des systèmes sous vide [9], en est un bon exemple. Les molécules d'eau peuvent s'y trouver en surface sous deux formes; l'eau chimisorbée, de très faible épaisseur (1 monocouche), caractérisée par une force de liaison importante avec le substrat, et l'eau physisorbée, qui peut être présente en multicouches et qui se désorbe facilement.

Selon A. S. Zaid [10], lors d'une étude réalisée dans le cadre du comportement tribologique des matériaux, un acier 316L placé dans un environnement à seulement 20% d'humidité relative, peut adsorber en quelques heures un film d'eau de 30 nm d'épaisseur. Si l'on considère cette valeur pour une boîte acier de Ø 30 mm et de 6 mm de hauteur, cela signifie que les parois internes (carrure et fond) sont susceptibles « d'embarquer » une quantité d'eau de l'ordre de 40 µg. Cette quantité n'est pas négligeable en regard des quantités évoquées précédemment [1,3].

Les alliages d'or ont également été étudiés. A. Lee [11] observe qu'adsorption et désorption se produisent rapidement dans une plage de température de 7 à 50°C et que, pour une humidité relative de 50%, l'eau adsorbée à 25°C est de l'ordre de 0.1 µg/cm<sup>2</sup>.

Finalement, nous nous sommes intéressés à la littérature concernant l'adsorption d'eau sur le silicium. Dans le cas d'un wafer oxydé, l'épaisseur de cette couche a été mesurée par XPS [12]. Elle varie d'environ 0.3 nm (une monocouche) pour 10% Hr (humidité relative) à environ 2 nm pour 90% Hr.

## Démarche expérimentale

Nous avons mesuré l'absorption de matériaux polymères en se basant sur les méthodes décrites par les normes [5,6], en particulier des composants horlogers en polymère massif, tels que cercles d'emboîtage, joints en NBR (caoutchouc nitrile) et matériaux de carrure composites. Nous nous sommes également intéressés à des revêtements en acryle/polyuréthane utilisés notamment pour les cadrans. Pour cela, les techniques utilisées sont d'une part la gravimétrie simple, la thermogravimétrie (TG ou TGA) qui pèse l'échantillon en fonction d'un programme de température, ainsi que l'analyse résiduelle des gaz par spectrométrie de masse (RGA).

Pour les phénomènes d'adsorption, nous nous sommes focalisés sur le silicium oxydé, en raison de son application spécifique dans l'organe réglant. Comme les quantités d'eau sont ici très faibles, nous avons caractérisé des pièces préalablement immergées dans l'eau lourde D<sub>2</sub>O et utilisé la RGA pour discriminer l'eau lourde adsorbée par immersion de l'eau « ordinaire » H<sub>2</sub>O, dont les propriétés physiques sont proches.

### **Résultats**

#### Mesures gravimétriques

Les données d'absorption des polymères sont connues pour les classes de matériaux les plus courantes, accessibles notamment sur Internet, par exemple [13]. Si certains matériaux comme le polyéthylène et le polytetrafluoroéthylène sont généralement reconnus comme peu absorbants, on s'aperçoit que les valeurs sont très variables pour d'autres matériaux. En fait, divers paramètres vont influencer leur affinité pour l'eau, tels que le degré de réticulation, la nature et proportion d'additifs et charges minérales. Les tables publiées ne sont donc qu'indicatives et il est préférable de mesurer la capacité de prise en eau de chaque matériau introduit dans une montre pour en estimer l'impact. Le tableau ci-dessous résume les pourcentages d'absorption d'eau obtenus après immersion pour quelques matériaux utilisés en horlogerie.

Matériau	Prise poids (%)
Laque cadran brillante	1.1
Laque cadran mate	2.5
Carrure composite PEEK	0.2 - 0.4
Cercle emboîtage PA 12	1.5
Cercle emboîtage POM	0.5
Cercle emboîtage Epoxy	0.25
Joints boîte NBR A	1.8
Joints boîte NBR B	1.0



## Montreux

## La recherche passé, présent, futur

#### Désorption des polymères

Une étude plus détaillée des phénomènes de désorption a été réalisée par TGA. L'échantillon, placé dans une enceinte chauffante, est pesé en continu.

La figure 1 représente les cinétiques de perte de masse d'un échantillon de PA 66 saturé, à diverses températures. Le blanc démontre l'absence de dérive de l'appareillage.



Figure 1: Isothermes de désorption (de séchage) d'un PA 66 après immersion dans l'eau durant 12h à temp. ambiante.

Le même type de graphique impliquant divers polymères maintenus à 50°C est reporté en figure 2. La température a été choisie pour représenter des variations possibles rencontrées dans la vie courante.



Figure 2: lsothermes de désorption à 50°C de divers polymères après immersion dans l'eau durant 12h à temp. ambiante.

Les 2 premiers polymères proviennent de cercles d'emboîtage. La résine Époxy et le POM (polyoxyméthylène) absorbent nettement moins l'eau que le PA 66. Nous avons également mesuré des joints de fond de boîte de montre en NBR, ayant subi des vulcanisations différentes. L'élastomère A présente une capacité d'absorption et de désorption d'eau de même ordre que le PA 66. Ce dernier résultat nous renvoie à la seconde manière d'introduire de l'eau dans une montre évoquée en introduction. L'échange par absorption et diffusion au travers d'un joint est à priori possible, tendant à équilibrer les conditions hygrométriques internes et externes.

#### Cercle d'emboîtage en PA

Dans un cas concret qui nous a été soumis comme mandat, nous avons étudié quantitativement le cas d'un cercle d'emboîtage en PA 12 d'environ 850 mg afin d'estimer son impact sur le taux d'humidité dans une montre.



Figure 3: Fragments de cercle d'emboîtage scellés dans un vial (simulation d'une montre avec cercle d'emboîtage).

Pour cela, nous avons mesuré, par gravimétrie, la cinétique d'absorption de l'humidité dans deux milieux différents: chaud (45°C et 45 % Hr) et tropical (45°C et 90 % Hr). Nous constatons que la matière n'absorbe par uniquement l'eau lors d'immersion mais aussi en présence d'air humide. En outre, l'absorption d'eau par le polyamide est très rapide. Il suffit d'une heure pour absorber entre 40 et 60 % de la quantité maximum.



Figure 4: Cinétique d'absorption de l'humidité d'un cercle d'emboîtage en PA 12.

Sur la base de ces données, l'hypothèse que le cercle d'emboîtage puisse absorber 0.5 mg d'eau dans des conditions de stockage usuelles est réaliste. Un tel cercle monté dans une tête de montre contenant environ 3 cm<sup>3</sup> d'air générerait indubitablement de la buée lors d'un test de condensation car la désorption de seulement 1/3 de cette eau suffirait à atteindre le point de rosée à 40°C. Ce cas est donc critique car un cercle d'emboîtage en PA 12 d'une telle masse présente, si l'on n'y prend garde, un risque élevé d'embarquer une quantité très importante d'eau à l'intérieur d'une montre par ailleurs étanche.

Dans le second volet de cette expérience, nous étudions, en temps réel, les conséquences de la présence d'un cercle d'emboîtage absorbant l'eau dans une boîte de montre soumise à des variations climatiques. Pour cette simulation, nous introduisons 1 g de PA 66 sec pour 5 ml d'air dans un vial (flacon) faisant office de boîte de montre. Un vial identique, mais vide, constitue la référence sans cercle d'emboîtage. Tous deux sont percés d'un orifice de 1.8 mm<sup>2</sup> représentant des boîtes dont la couronne a été retirée.

Dans un premier temps, nous soumettons ces deux vials à une atmosphère humide (45°C, 70% Hr) pendant au moins une nuit. Une fois extraits de l'enceinte climatique, nous les laissons



reposer à température et humidité ambiantes en maintenant les orifices ouverts afin de simuler le rétablissement de conditions climatiques normales. A partir de ce moment, nous mesurons en ligne l'évolution de l'humidité absolue par RGA (Figure 5) selon les principes décrits lors de notre précédente publication [1].



Figure 5: Évolution de l'humidité absolue dans des simulations de boîtes avec et sans PA.

Après une heure à température et humidité ambiantes, les vials sont placés sur une plaque chauffée à 45°C. Pour le vial vide, l'expérience est arrêtée après stabilisation de Ha (humidité absolue). L'expérience est poursuivie pour le vial contenant le PA, elle est arrêtée après un cycle supplémentaire comprenant refroidissement à l'air ambiant puis chauffage sur une plaque.

Analysons comparativement l'évolution de Ha au cours du temps dans les deux vials.

Lors de la stabilisation à température et humidité ambiantes, durant les 60 premières minutes du suivi RGA, on observe une décroissance de l'humidité plus rapide et plus importante pour le vial avec PA par rapport au vial vide. Nous l'expliquons par le fait que, durant cette heure, le PA refroidi poursuit l'absorption d'eau en la puisant dans l'air du vial. Il y a dans ce cas une double contribution à la diminution de Ha: l'échange avec l'environnement et l'absorption du PA. Pour le vial sans PA, seul l'échange avec l'extérieur, lent, contribue à diminuer l'humidité absolue ambiante. Le polymère joue donc un rôle de tampon.

Lors du chauffage, entre 60 et 120 minutes environ, l'augmentation d'humidité est bien plus importante pour le vial contenant le PA. Dans ce cas, le niveau d'humidité est suffisant pour atteindre la saturation, ce qui n'est pas le cas pour le vial vide. Une seconde séquence de chauffage réalisée sur le même vial avec PA, sans ré-humidification, donne un résultat identique.

Cette expérience peut être facilement transposée dans un laboratoire horloger, afin de caractériser l'absorption d'eau d'un composant particulier. Les deux vials sont remplacés par deux boîtes, l'une contenant le composant à tester, l'autre vide. L'échange avec l'extérieur est alors assuré par le tube de couronne et la mesure RGA remplacée par le test de condensation.

De ces mesures, nous concluons qu'aussi longtemps qu'un matériau à forte capacité d'absorption d'eau n'est pas soumis à l'humidité, il jouera le rôle de tampon et limitera les variations du taux d'humidité dans la boîte. Par contre, si ce matériau a la possibilité de se charger en eau, suite par exemple à un long séjour en milieu tropical humide, il y a de fortes chances que l'humidité soit particulièrement difficile à évacuer de la montre par la suite, avec d'importants risques d'apparition de condensation dès qu'elle sera refroidie.

#### Adsorption d'eau sur silicium oxydé

lci nous décrivons comment estimer la quantité d'eau adsorbable en surface de pièces d'horlogerie de petite taille.

Le principe de la mesure est le suivant. La pièce est conditionnée par immersion dans de l'eau lourde (D<sub>2</sub>O). Puis, lors d'un chauffage, l'enrichissement en deutérium de l'eau qui se désorbe de la pièce est suivi en continu par RGA.



Figure 6: En haut, spectre de masse de l'eau dans l'air. En bas, spectre de masse d'eau normale fortement enrichie en eau lourde (D<sub>2</sub>O).

La figure 6 présente, en haut, le spectre de masse de l'eau dans l'air tandis que, en bas, est reporté le spectre de masse de l'eau, fortement enrichie en eau lourde, dans l'air.

La compréhension du spectre du haut est relativement simple. Mis à part les ions 14 et 16 qui proviennent essentiellement de l'azote et de l'oxygène de l'air, l'eau forme 2 ions principaux: 18 qui correspond à la molécule d'eau simplement ionisée, non fragmentée et 17 qui est le fragment HO<sup>+</sup>. La proportion entre les masses 17 et 18 dépend des conditions d'ionisation et de la



concentration en eau: elle est relativement stable et proche de 1:4, soit 20% d'ion 17 et 80% d'ion 18. Le dernier ion identifié sur ce spectre présente une masse de 20. Il s'agit d'une molécule d'eau «lourde naturelle» comprenant un atome d'oxygène 18 (<sup>18</sup>O). L'abondance isotopique de <sup>18</sup>O est de 0.2%, ce qui représente 1 noyau d'oxygène lourd sur 500 atomes d'oxygène normal (<sup>16</sup>O). L'abondance de l'eau lourde naturelle H<sub>2</sub><sup>18</sup>O est donc également de 0.2%. Avec une présence extrêmement faible dans la nature (0.000225%), D<sub>2</sub>O n'est pas visible sur ce spectre.

CONGRES INTERNATIONAL

CIC2019

Heureusement pour notre étude, l'eau lourde est disponible sur le marché à un taux d'enrichissement supérieur à 99.9 %.

Le spectre du bas présente les mêmes ions 14 et 16 correspondant à l'azote et l'oxygène respectivement. Par analogie à l'ion 18 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, D<sub>2</sub>O<sup>+</sup> est représenté par l'ion moléculaire pesant 20 et le fragment DO<sup>+</sup> pesant 18. Ce dernier est superposé à H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> car il est très difficile d'éliminer totalement H<sub>2</sub>O de notre système. Cette molécule à une forte tendance à s'adsorber sur les surfaces métalliques et dans le capillaire de prélèvement. En outre, les atomes d'hydrogène (ou de deutérium) d'une molécule d'eau sont labiles, c'est-à-dire que la liaison O-H se dissocie facilement. Donc, dès que D<sub>2</sub>O rencontre des molécules de H<sub>2</sub>O, les échanges s'opèrent et on finit par ne plus trouver beaucoup de molécules de D<sub>2</sub>O mais plutôt du DHO<sup>+</sup> qui pèse 19, selon la réaction :

$$D_2O + H_2O \rightarrow 2 DHO$$

Les équilibres entre les différentes espèces mesurables par RGA issues de ce mélange sont complexes. Nous nous limiterons aux mesures directes des ions 19 et 20 par rapport à 18, ce qui représente une bonne approximation de la teneur en eau lourde.

Dans notre expérience, on enferme l'échantillon conditionné et soigneusement essuyé dans une cellule de mesure scellée (ou cellule de désorption) et on enregistre les courants des ions 18 à 20 pendant environ 2 heures.



Figure 7: Cellule de désorption constituée d'un micro vial contenant 2 disques en silicium oxydé. Le capillaire d'échantillonnage (aspiration) du spectromètre RGA est visible au centre.

L'expérience se déroule en 2 phases. Durant la première, qui dure une vingtaine de minutes, on mesure l'atmosphère autour de l'échantillon maintenu à température ambiante. L'aspiration par le capillaire d'échantillonnage entraîne une réduction de la pression qui passe alors de 1 à 0.5 bar environ. Cette réduction entraine une baisse globale du signal perçu par le spectromètre (diminution des pressions partielles des gaz) mais va faciliter la désorption de l'eau. À ce stade, la cellule de mesure est introduite dans un four à 85°C, pour accélérer la désorption des molécules d'eau des parois de notre système de mesure et de l'eau lourde de la pièce en test.



Figure 8: Mesure RGA de la désorption de l'eau lourde de disques en silicium.

Le graphique ci-dessus représente, en vert et en violet, les signaux mesurés pour les masses 19 (D<sub>2</sub>O) et 20 (D<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) respectivement. La courbe bleue, obtenue par calcul, correspond à 0.2 % de la masse 18, c'est-à-dire à la quantité de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O dans le système compte tenu de la quantité d'eau (H<sub>2</sub>O) présente.

La ligne rouge pointillée, obtenue par soustraction du signal calculé pour  $H_2^{18}O$  au signal de la masse 20, correspond à la teneur en  $D_2O$ . Finalement, la courbe pointillée bleue correspond au deutérium total amené par l'échantillon. Elle est calculée par la somme du signal à 19 et du double de celui de  $D_2O$ .

Dans la phase à température ambiante, on observe un niveau de  $D_2O$  supérieur à DHO et nettement supérieur à l'eau lourde naturelle ( $H_2^{18}O$ ). Dès que le système est chauffé (flèche rouge), l'eau ordinaire et l'eau deutérée se désorbent et interagissent, ce qui se traduit par une nette augmentation de DHO au détriment de  $D_2O$ . Les courbes DHO et D total montrent, sans ambigüité, une désorption d'eau lourde des disques en silicium oxydé.

Nous avons calibré le deutérium désorbé au moyen d'une référence de PA, dont la capacité d'absorption d'eau a été mesurée et qui a été conditionné dans l'eau lourde.

Il en résulte que la quantité d'eau facilement échangeable sur un disque de silicium de 10 mg est estimée à environ 60 ng. Une monocouche étant donnée à 0.3 nm [10] et compte tenu que chaque disque a une surface totale de 60 mm<sup>2</sup>, 60 ng équivalent à une épaisseur de 1 nm soit 3 couches d'eau échangeables, ce qui correspond assez bien aux résultats reportés dans [12].

## **Conclusions et perspectives**

Dans l'air ambiant, l'eau est facilement absorbée par les matériaux organiques et se retrouve également en surface de la plupart des autres matériaux. Cette étude préliminaire nous confirme que l'eau et certains matériaux couramment utilisés dans l'horlogerie présentent une affinité qui peut se révéler importante. Nous avons montré que dans certaines conditions, les quantités d'eau embarquées sont plus que suffisantes pour créer les conditions propices à sa condensation, indépendamment de toute faille d'étanchéité. Montreux

Mais il faut considérer également qu'en fonction des possibilités d'échange d'eau entre l'intérieur et l'extérieur d'une montre, les matières à forte capacité d'absorption peuvent jouer un rôle tampon.

Société Suisse

CONGRES INTERNATIONAL

CIC2019

Les résultats obtenus sur les joints NBR confirment que, tout comme le verre organique caractérisé dans les années 70, leur capacité d'absorption et de diffusion d'eau en font des composants clefs dans l'équilibrage des conditions hygrométriques entre l'intérieur d'une montre et son environnement.

Au-delà des effets mentionnés ci-dessus, la recherche bibliographique met en évidence que d'autres phénomènes sont susceptibles d'être favorisés par la présence d'eau, même en faible quantité. Pour les polymères, G. Baschek [7] reporte l'effet de l'absorption d'eau sur leurs propriétés mécaniques, en particulier une réduction du module d'élasticité.

Pour l'acier inoxydable, l'interaction de l'eau adsorbée avec des molécules présentes dans l'atmosphère d'une boîte peut favoriser la corrosion.

La présence d'eau peut réduire les propriétés mécaniques des verres, en particulier leurs propriétés de fatigue ou de résistance à la rayure. On relèvera que la réduction de la résistance à la fatigue de la silice amorphe par l'eau adsorbée est un phénomène bien connu [14], expliqué par l'hydrolyse en fond de fissure. Il y a peut-être ici un autre pan de recherche pour l'industrie horlogère.

Du point de vue expérimental, la TGA met facilement en évidence la désorption d'eau des polymères. L'emploi de D<sub>2</sub>O couplé à la RGA permet de confirmer qualitativement l'adsorption et d'évaluer semi-quantitativement son importance.

Finalement s'intéresser à l'eau embarquée nous parait utile dans la tendance actuelle à choisir certains matériaux moins pour leur fonction que pour la créativité qu'ils représentent ou le lien marketing avec des événements auxquels s'associent volontiers les marques horlogères. La procédure proposée nous parait simple et relativement facile à mettre en œuvre.

## **Références**

- ZESIGER, T. et al, «Mesure du taux d'humidité dans une montre par l'analyse des gaz: possibilités et perspectives», Journée d'Étude de la SSC, pp. 53-61, 2017.
- [2] ATTINGER, C., « La boîte étanche, condensation et pénétration d'humidité », Bulletin de la SSC, pp. 57-61, 1942.
- [3] RENAUD, J.-P. et BUGNON, P.-A. «Remarques sur la diffusion d'humidité dans les boîtes étanches-Effets sur le comportement des montres à quartz », 52° Congrès de la SSC, 108, pp. 405-410, 1977.
- [4] Hesa®-Glas, https://www.peerless-coatings.co.uk/
- [5] Norme ISO 62 : 2008.
- [6] Norme ASTM D570-98(2018).
- [7] BASCHEK, G. et al, «Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures», Polymer 40, pp. 3433-3441, 1999.
- [8] ARNOLD, C. et al, "The long-term water absorption and desorption behaviour of carbon-fibre/epoxy composites", 15<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, pp. 24-28, June 2012.
- [9] DYLLA, H. F., «The problem of Water in Vacuum Systems», CERN Accelerator School, May 2006.
- [10] ZAID A. S. et al, «Quantitative Estimation of Adsorbed Water Layer on Austenitic Stainless Steel», Tribology Online, pp. 314-319, 2015, ISSN 1881-2198.
- [11] LEE, A. and STAEHLE, R. W., «Adsorption of Water on Gold», Corrosion, Vol. 52, No.11, pp. 843-852, 1996.
- [12] VERDAGUER, A, et al, «Growth and Structure of water on SiO<sub>2</sub> films on Si investigated by Kelvin probe microscopy and in situ X-ray Spectroscopies», Lawrence Berkeley National Laboratory, https://escholarship.org, pp. 1-19, 2008.
- [13] <u>https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/</u> properties/water-absorption-24-hours.
- [14] HAUSSONNE J.-M. et al, *Traité des Matériaux*, vol. 16, presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 671-674, 2005.