

MATERIAUX ALVEOLAIRES MODELES EN CARBONE VITREUX POUR LA SCIENCE DES MATERIAUX ET LES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Maxime Letellier, Vanessa Fierro et Alain Celzard,

Institut Jean Lamour-UMR Université de Lorraine-CNRS 7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Seguin, CS 60036, 88026 Epinal Cedex, France

INTRODUCTION

La physique des milieux désordonnés a été décrite au travers de différents modèles mais des incertitudes demeurent. Ainsi, par exemple, « la théorie de la percolation a été appliquée à de nombreux phénomènes ; cependant, il n'a pas toujours été possible de comparer les prédictions avec des données, et par conséquent il n'a pas toujours été possible de vérifier la précision quantitative des prédictions » [1]. D'autres modèles, phénoménologiques ou non, prédisent des lois de comportement parfois très voisines de celles prévues par la théorie, mais avec des interprétations différentes, ou qui demandent toujours à être validés par l'expérience. Les simulations numériques restent des outils essentiels pour donner corps aux modèles et observer les limites d'une théorie. Cependant, rien ne remplace les mesures faites sur des objets réels, dont la structure et la composition doivent toutefois être parfaitement contrôlés. Il est alors souhaitable que des « expérimentalistes motivés » [2] s'y intéressent.

Les recherches présentées ici, aux frontières entre la physique des milieux hétérogènes, la chimie des matériaux et les sciences pour l'ingénieur, ont consisté à préparer des matériaux alvéolaires modèles, avec l'objectif principal de résoudre un certain nombre de questions ouvertes en physique et permettant ainsi soit de valider des modèles existants, soit d'en proposer des versions plus raffinées, soit de constater de nouveaux phénomènes. Si ce type d'étude a déjà été partiellement tenté par le passé (voir par exemple [3]), la création de matériaux modèles où l'on a vraiment la possibilité de faire varier tous les paramètres structuraux de manière indépendante à composition constante n'avait jamais pu être réalisée.

L'originalité de ce projet repose alors, pour y parvenir, sur l'utilisation de carbone vitreux afin d'élaborer des mousses rigides

modèles parfaitement contrôlés, permettant à la fois des études physiques rigoureuses et l'optimisation de propriétés applicatives : mécaniques, thermiques, acoustiques, électromagnétiques. Au final, ces mousses rigides pourront être optimisés selon le domaine d'application visé, notamment dans l'énergie et l'environnement. Les objectifs de ces travaux sont exposés de manière synthétique à la Fig. 1.

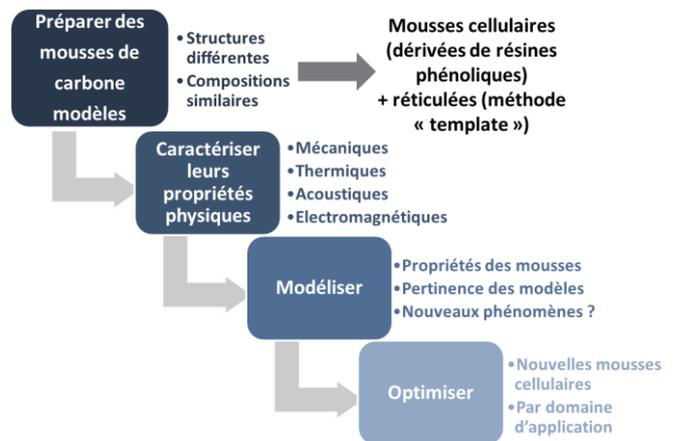


Fig. 1 - Objectifs de l'étude.

La majorité des mousses de carbone préparées ici ont été obtenues après pyrolyse de mousses cellulaires rigides dérivées de polymères phénoliques (thermodurcissables). Si l'utilisation de ces derniers n'est pas complètement nouvelle au sein du laboratoire [4–8], de nombreuses formulations totalement inédites ont ici permis pour la première fois le développement d'une grande variété de structures impossibles à réaliser par d'autres procédés. Des mousses de carbone réticulées ont aussi été produites par la méthode dite du « template » pour servir de comparaison.

Dans ce qui suit, les formulations (non détaillées pour raisons de confidentialité) et les caractérisations structurales de carbones alvéolaires modèles, cellulaires ou réticulés, seront tout d'abord présentées brièvement. Les caractérisations physiques de ces matériaux et les modélisations correspondantes seront ensuite abordées sous la forme de quatre parties por-

tant sur les analyses mécaniques, acoustiques, thermiques, et électromagnétiques.

PREPARATION DE CARBONES ALVEOLAIRES MODELES

- Mousses cellulaires

Plus de 60 mousses cellulaires en carbone vitreux de structures différentes ont été produites à partir de la pyrolyse à 900°C de polymères phénoliques expansés (voir Fig. 2). Il est connu depuis longtemps [6] que la densité et la taille des cellules de ce type de mousses peuvent être variées au travers de la quantité d'agent moussant. Dans cette étude, de profondes modifications de la structure ont été obtenues par l'ajout de divers plastifiants, tensioactifs et copolymères. Ainsi 14 types de formulations donnant des structures différentes (nommées STD, PMDI, T1,...) ont été développés, puis la quantité et la nature de l'agent moussant ont été variées pour élargir la gamme de structures disponible. Les différentes propriétés ont été étudiées sur la base de ces 14 familles de formulations, car il était plus rigoureux et aisé (du point de vue de la répétabilité) de modéliser le comportement de chaque série de matériaux, puis de comparer ces dernières entre elles. Les domaines de densités apparentes ($0.015 \leq d \leq 0.333 \text{ g cm}^{-3}$) et de tailles de cellules moyennes ($100 \leq D \leq 5000 \mu\text{m}$) obtenus ici sont alors les plus larges jamais étudiés au sein du même travail.

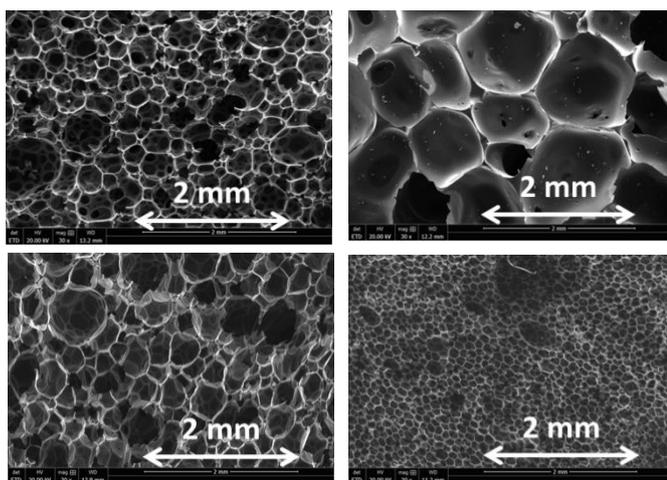


Fig. 2 - Images MEB de mousses de carbone vitreux cellulaires de types STD, PMDI, T1 et T3P (de gauche à droite et de haut en bas).

- Mousses réticulées

Des mousses de carbone réticulées (i.e., avec une ossature sans parois cellulaires) ont

été produites par réplique de mousses polyuréthane commerciales à porosité ouverte (voir Fig. 3). Deux méthodes d'imprégnation ont été utilisées, hydrothermale ou non. Les mousses ont ensuite été pyrolysées dans les mêmes conditions que les mousses cellulaires. Elles permettent, outre d'obtenir d'autres types de structures, de servir de base de comparaison avec les mousses cellulaires. A noter que ces matériaux représentent le seul type de mousses de carbone vitreux actuellement commercialisées.

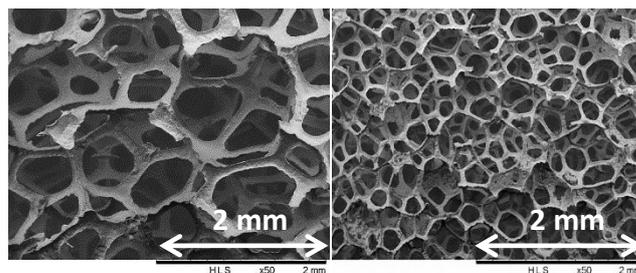


Fig. 3 - Images MEB de mousses de carbone vitreux réticulées de type TRF.

CARACTERISATION STRUCTURALE

- Analyse morphologique

La morphologie des mousses a été d'abord caractérisée au travers de mesures de densité (apparente ou relative) et de taille de cellules. La taille moyenne de cellules a été déterminée pour l'ensemble des mousses à partir d'images prises au microscope électronique à balayage (MEB). Une méthode basée sur le comptage des cellules le long de lignes de longueurs connues et sur l'utilisation de relations provenant de la stéréologie a été adoptée [9]. Pour chaque type de formulation une régression entre la densité et la taille de cellule a alors été obtenue (voir Fig. 4).

Les valeurs ont été confirmées pour 36 mousses de carbone par des analyses détaillées de microtomographie RX, et en utilisant le logiciel Imorph pour traiter le téraoctet de données. Cette étude approfondie a permis, outre de confirmer pour la première fois les résultats basés sur la méthode stéréologique, d'obtenir plus de détails tels que la sphéricité des cellules ou de montrer que les distributions de tailles de cellules pondérées en volume suivent toutes des lois log-normales. Un effort particulier a de plus été consacré à l'étude du paramètre utilisé généralement dans les modèles pour quantifier le désordre des mousses: la tortuosité. Cette partie a déjà été publiée dans *Carbon* [10] et ne sera pas abordée ici.

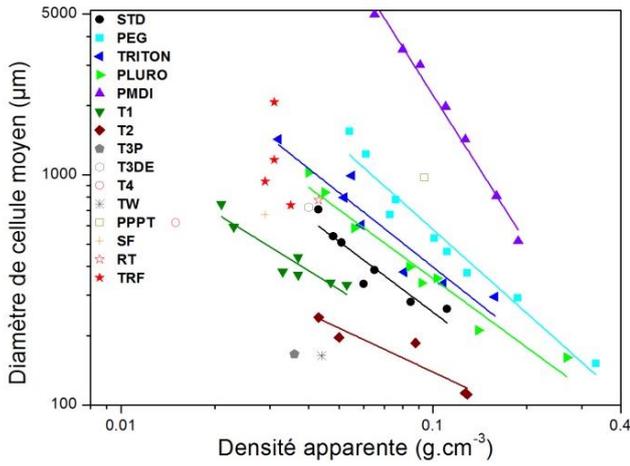


Fig. 4 - Diamètres de cellules moyens déterminés à partir des images MEB en fonction de la densité apparente. Des lois de puissance ont été ajustées (échelles logarithmiques) pour chaque groupe de mousses de même type de formulation.

• Analyse du carbone vitreux

Les différents carbones obtenus ont été étudiés par analyse élémentaire (composition chimique), pycnométrie à l'hélium (densité squelettique) et spectroscopie Raman. On a montré que la teneur en carbone de ces mousses est relativement élevée et comprise entre 89 et 94%. Les densités squelettiques mesurées au pycnomètre à hélium sont toutes approximativement égales à 1.98 g cm^{-3} . Les spectres Raman des 3 mousses présentant les formulations les plus différentes sont présentés à la Fig. 5. Ils sont extrêmement similaires et présentent, après fit et déconvolution des bandes, exactement le même rapport d'intensité D_1/G .

Pour les caractérisations effectuées dans ces travaux, on peut alors considérer que ces carbones possèdent des compositions chimiques quasiment identiques, et que les différences de propriétés mesurées par la suite ne sont attribuables qu'aux différences de structures poreuses.

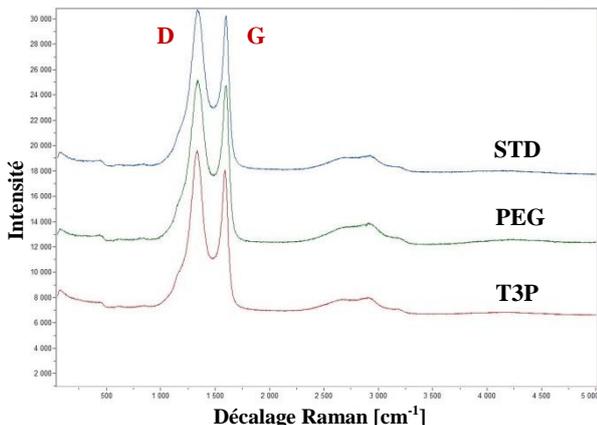


Fig. 5 - Spectres Raman des mousses de carbone vitreux de type STD, PEG et T3P pyrolysées à 900°C .

PROPRIETES MECANIQUES

Pour la première fois, les propriétés mécaniques d'un grand nombre (64) de mousses de carbone cellulaires et réticulées ont été testées en compression quasi-statique dans une étude comparée avec ou sans plaques rigides collées sur les faces en contact avec les plateaux de compression (voir Fig. 6). Ces plaques évitent une rupture progressive des brins localisés au niveau des plateaux et permettent alors une rupture franche de la structure et ainsi une détermination fiable du module de compression. On a cependant constaté que les contraintes maximales, mesurées avec ou sans plaques, demeurent inchangées.

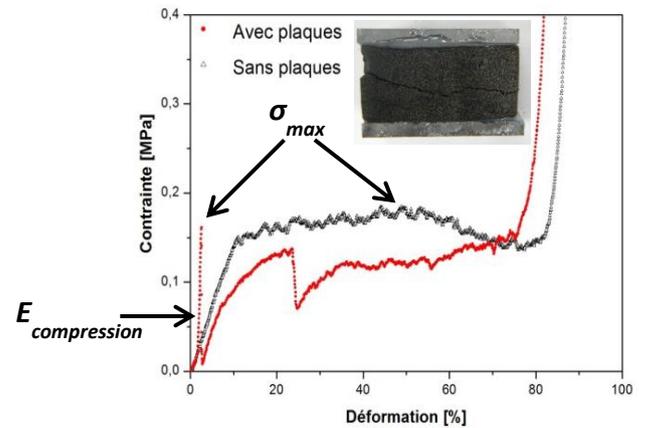


Fig. 6 - Comparaison des courbes contrainte-déformation d'une même mousse de carbone comprimée avec ou sans plaques.

Les contraintes maximales σ_{max} de toutes les mousses augmentent avec la densité relative d_r selon la loi de Gibson et Ashby (G&A, [11]) pour les mousses à cellules ouvertes :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{brins}} \approx 0,2 d_r^{3/2} \quad \{1\}$$

avec σ_{brins} la contrainte à la rupture des brins. Mais deux groupes ont cependant été observés (voir Fig. 7). Les mousses réticulées et les mousses cellulaires présentant de fines parois cellulaires ont des contraintes en compression plus faibles que celles possédant des parois épaisses. Leur mode de rupture (représenté par l'exposant $3/2$) est identique, mais la présence de parois cellulaires épaisses renforce localement les brins.

Le module de compression E augmente aussi avec la densité relative (voir Fig. 8). Pour les tests sans plaques, l'effort est localisé et E ne dépend que de d_r et de E_s , le module du carbone constitutif, selon la loi de G&A pour les mousses à cellules ouvertes :

$$E = E_s d_r^{2,2} \quad \{2\}$$

PROPRIETES ACOUSTIQUES

• Perméabilité et absorption du son

Les propriétés acoustiques des mousses de carbone ont été analysées à travers un grand nombre de tests effectués à l'aide d'un résistivimètre à air et d'un tube d'impédance à deux microphones (800-6300 Hz), pour des épaisseurs d'échantillons de 10 mm. On a tout d'abord montré que la perméabilité n'est pas liée directement à la porosité, mais qu'elle augmente avec la taille moyenne de cellules pour tous les types de mousses (voir Fig. 9).

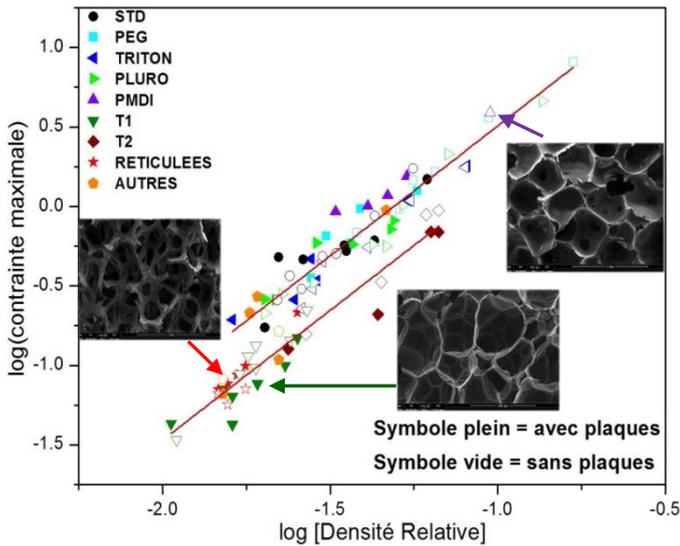


Fig. 7 - Ajustement de l'équation {1} aux contraintes à la rupture des mousses testées avec et sans plaques.

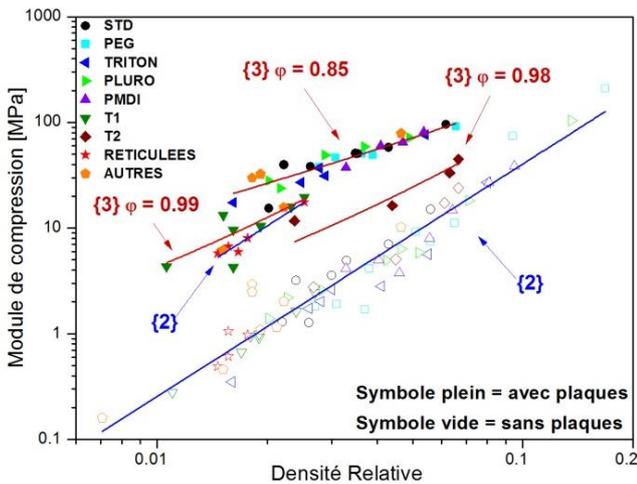


Fig. 8 - Module de compression en fonction de la densité relative des mousses testées avec ou sans plaques. Les droites correspondent aux ajustements des équations {2} et {3}.

Avec plaques, les modules des mousses réticulées suivent la même loi {2}. Mais avec les cellulaires, la loi de G&A pour les mousses à cellules fermées est la plus pertinente (avec un exposant de 2.2):

$$E = E_s [\varphi^{2.2} d_r^{2.2} + (1 - \varphi) d_r] \quad \{3\}$$

où φ est la fraction de solide contenu uniquement dans les brins. Ainsi, pour la première fois, on a montré que des mousses cellulaires ouvertes non-réticulées, ou « semi-ouvertes », possèdent des rigidités similaires aux mousses à cellules fermées. On a aussi montré que les propriétés ne sont pas affectées par la taille de cellule contrairement aux prédictions de la loi de Weibull et aux résultats présentés dans [12]. Ces résultats sont d'un grand intérêt pour l'optimisation de mousses nécessitant à la fois de bonnes perméabilités et de hautes propriétés mécaniques.

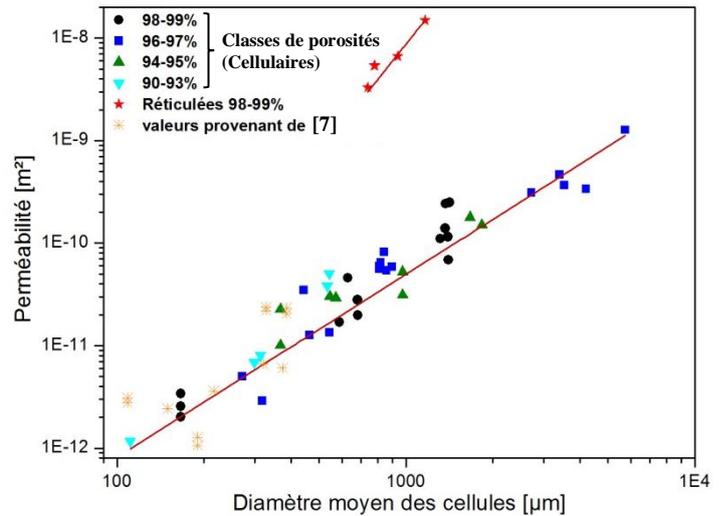


Fig. 9 - Perméabilité en fonction du diamètre moyen des cellules et des classes de porosités.

Une différence fondamentale existe cependant entre les mousses réticulées et cellulaires. Pour les mousses réticulées, la perméabilité est plus élevée et dominée par la taille de cellule. A l'intérieur de ces mousses, les effets inertiels créés par les mouvements du fluide au sein des cellules sont plus importants que les effets visqueux liés essentiellement aux interactions solide-fluide. Les coefficients d'absorption maximaux et moyens sont alors les plus faibles mesurés (Fig. 10), mais ils augmentent jusqu'à des valeurs de 0.41 et 0.24, respectivement, lorsque la taille moyenne de cellule diminue (à 740 μm).

Pour les mousses de carbone cellulaires, la perméabilité est moyenne à très faible et dominée par la taille de fenêtre équivalente (dite hydraulique). Les effets visqueux sont alors dominants. L'absorption du son augmente avec la perméabilité pour donner des coefficients d'absorption maximaux et moyens proches de 1 et 0.65, respectivement. Un optimum de perméabilité semble alors compris

dans l'intervalle $1 \times 10^{-9} < k_0 < 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. L'absorption augmente aussi avec la porosité, mais le paramètre dominant pour ces mousses est la perméabilité. Certaines des mousses étudiées ici présentent de plus des coefficients d'absorption similaires voire plus élevés que ceux des mousses acoustiques [13] et sont donc très intéressantes de ce point de vue.

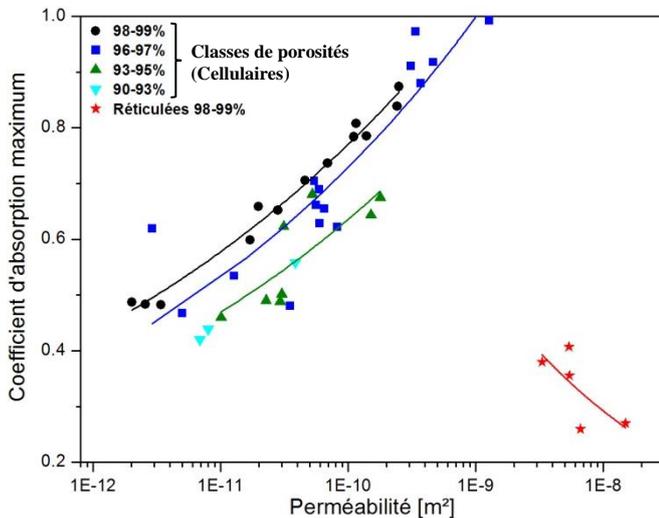


Fig. 10 - Coefficients d'absorption maximaux en fonction de la perméabilité et des classes de porosités.

- Etude des pics de résonance

Les mousses de carbone cellulaires présentent des pics d'absorption dont l'amplitude et la sélectivité (position en fréquence et largeur) varient fortement, ce qui ne semble pas pouvoir s'expliquer par la perméabilité à elle seule. Ce type de pic n'est généralement observé que dans le cas de résonateurs d'Helmholtz (Fig. 11, [14]).

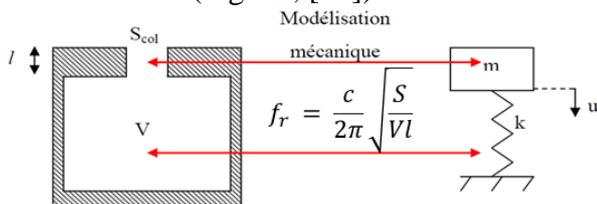


Fig. 11 - Résonateur d'Helmholtz et son analogie mécanique (adapté de [14]).

On a montré que si l'on considère la mousse comme un ensemble de résonateurs d'Helmholtz en parallèle, les fréquences de résonance calculées à partir de ce modèle sont vraisemblables. Il semblerait cependant que les pics d'absorption observés expérimentalement correspondent à des résonances, liées aux plus petites fenêtres présentes sur les parois cellulaires. Ainsi la perméabilité (associée à la porosité) est le paramètre clé dominant

globalement l'absorption, mais la sélectivité de l'absorption en fonction de la fréquence peut être contrôlée à l'aide de la distribution des tailles de fenêtres.

PROPRIETES THERMIQUES

Les conductivités thermiques de 68 mousses de carbone ont tout d'abord été mesurées à température ambiante par la méthode Hot Disk et ont été trouvées comprises entre 0.041 et $0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des densités respectives de 0.029 à 0.264 g cm^{-3} (voir Fig. 12). Le modèle de Glicksman [15], basé sur une géométrie simple du milieu poreux, s'est révélé pertinent pour modéliser ces résultats. La fraction de solide contenu uniquement dans les brins a été trouvée égale à 0.86 pour les mousses cellulaires (contre 0.85 déterminé dans les études mécaniques, donc en excellent accord) en négligeant les effets du rayonnement. Néanmoins, les conductivités d'un certain nombre de mousses, majoritairement de faibles densités, étaient supérieures aux valeurs déterminées par ce modèle. On a montré que cela est dû aux effets du rayonnement qui, même à température ambiante, ne sont pas négligeables pour les mousses de faibles densités et/ou de larges tailles de cellules.

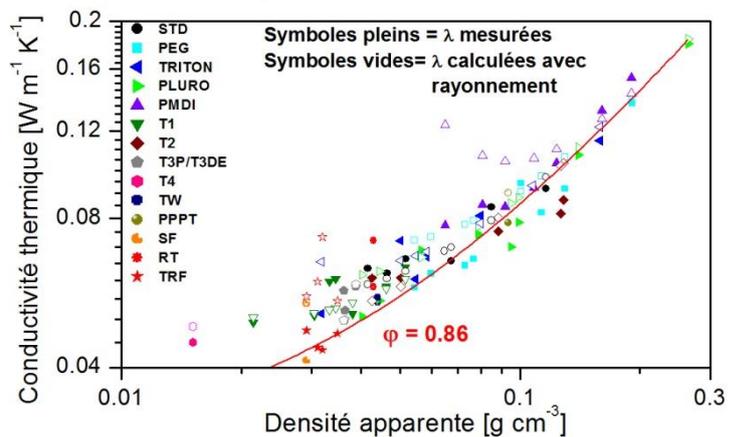


Fig. 12 - Ajustement et calcul des modèles de Glicksman aux conductivités thermiques mesurées à l'ambiante par Hot Disk.

Le modèle de Glicksman a alors été utilisé en considérant cette fois la contribution du rayonnement (sans la contribution au coefficient d'extinction des parois cellulaires) pour calculer les conductivités thermiques en fonction de la densité et de la taille de cellule. Il résulte de cette seconde modélisation que les valeurs aux faibles densités sont relativement bien décrites, mais que pour les hautes densités et larges tailles de cellules, la contribution

des parois cellulaires a besoin d'être mesurée (par infrarouge) et prise en compte.

Des mesures de diffusivité thermique jusqu'à 900°C, sous argon et sous vide, ont aussi été réalisées par méthode flash (LFA) mais ne seront pas détaillées ici. Pour calculer les conductivités à partir des diffusivités déterminées au LFA, l'expansion thermique et la capacité thermique des mousses, approximativement égales à celles du carbone vitreux constitutif, ont été déterminées. La dilatation thermique d'un grand nombre de mousses de carbone vitreux cellulaires a été analysée jusqu'à 900°C durant trois cycles de chauffe et de refroidissement. Des phénomènes de relaxations structurales irréversibles (retraits volumiques) ont été observés à partir de températures aussi basses que 350°C et deviennent importants à partir d'environ 650-750°C (voir Fig. 13 avec comparaison avec des valeurs tirées de [16]). Ces phénomènes indiquent des changements de la nature du carbone lors de la chauffe et sont confirmés par les capacités thermiques qui présentent des comportements très bruités aux hautes températures, avec une tendance à décroître contrairement aux prédictions de la loi de Debye.

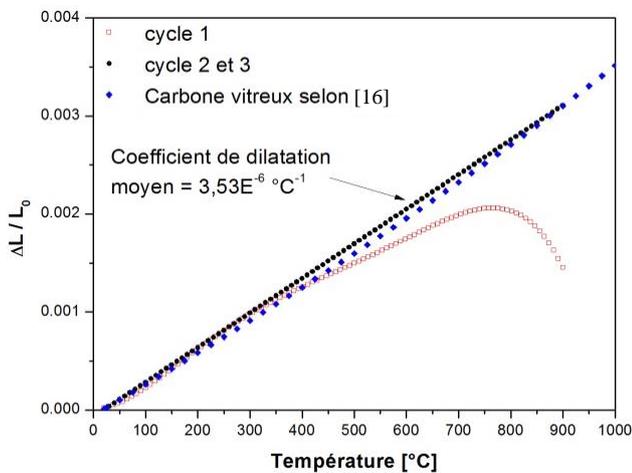


Fig. 13 - Déformation linéaire jusqu'à 900°C représentative du comportement des mousses de carbone vitreux lors du premier cycle de chauffe et des suivants.

On a de plus montré que ces retraits dépendent de l'histoire thermique des échantillons. Ces observations sont inédites pour des carbones vitreux usuellement considérés comme stables en-dessous de leurs températures maximales de pyrolyse. S'il est confirmé que les phénomènes observés sont bien des relaxations structurales liées au relâchement de contraintes internes, les propriétés des carbones vitreux pourront être optimisées

d'une nouvelle manière à l'aide de recuits effectués sous la température finale de pyrolyse. On pourrait alors notamment s'attendre à une amélioration de la stabilité thermique et de la résistance mécanique.

PROPRIETES ELECTROMAGNETIQUES

L'influence de la structure des mousses de carbone vitreux sur leurs propriétés électromagnétiques a été étudiée pour la première fois sur une très large gamme de fréquences: du régime statique et basse fréquence (20 Hz à 1 MHz) jusqu'au domaine des microondes (3 guides d'onde de plages fréquentielles 8-12, 24-40 et 35-55 GHz) puis des térahertz (100 GHz à 1 THz), pour finir dans l'infrarouge proche (1.5-250 THz).

On a tout d'abord trouvé que la densité est le paramètre dominant les propriétés électromagnétiques jusqu'à la fin du domaine microondes. De manière similaire à un système percolant, la partie réelle de la permittivité et la conductivité augmentent avec la densité selon des lois de puissances dont les exposants diminuent avec la fréquence (Fig. 14). Il est notable que la partie réelle de la permittivité augmente plus rapidement que la conductivité avec la densité.

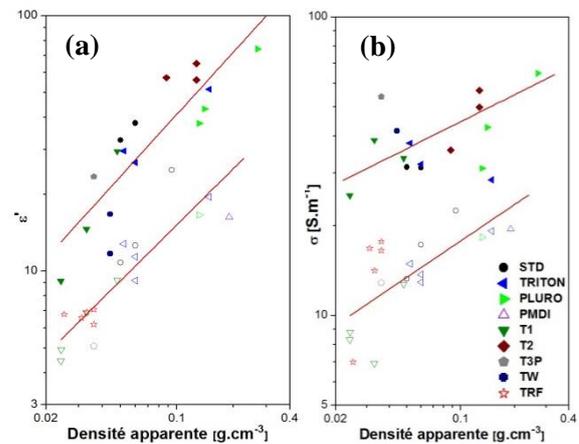


Fig. 14 - Constante diélectrique (a) et conductivité électrique (b) à 8.64 GHz (symboles pleins) et 26 GHz (symboles vides) en fonction de la densité apparente.

On a aussi montré que la conductivité en régime continu augmente avec la température selon la loi de Mott pour les conducteurs désordonnés (voir [17]). Les coefficients passent alors d'une valeur typique de matériaux 2D à celle de matériaux 3D quand l'épaisseur des membranes cellulaires augmente. C'est la première fois qu'un tel comportement était observé dans une mousse rigide. Aucun chan-

gement des propriétés électromagnétiques n'a cependant été constaté en variant d'autres paramètres de structure tels que la taille de cellules ou l'interconnectivité.

Aux basses fréquences, les mousses de carbone se comportent de manière similaire aux métaux avec de hautes impédances, pertes tangentielles et réflexion, et deviennent des conducteurs avec pertes vers une fréquence qui dépend de la densité (dans le domaine des microondes). La réflexion diminue et l'absorption augmente avec la diminution de la densité ou l'augmentation de la fréquence. Lorsque la fréquence augmente encore, les mousses de carbone possèdent alors un comportement plus capacitif que résistif, l'impédance et les pertes tangentielles diminuent lentement, et l'absorption devient le principal mécanisme.

Dans les térahertz et infrarouge, la densité ne semble pas avoir une influence notable, que cela soit pour les mousses réticulées ou cellulaires. Pour les mousses cellulaires, la transmission et la réflexion diminuent avec la fréquence pour devenir négligeables dans l'infrarouge. Elles se comportent alors de manière similaire à des corps noirs qui transforment tout le rayonnement en chaleur. Les mousses de carbone réticulées possèdent au contraire des transmissions qui ne sont pas négligeables et qui augmentent de manière générale avec la taille de cellule (voir Fig. 15).

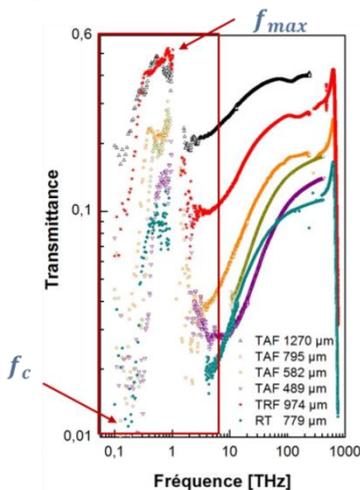


Fig. 15 - Transmittances de mousses de carbone réticulées dans les térahertz et l'infrarouge. Les types de formulations et les tailles de cellules sont indiqués dans la légende. Les fréquences f_{max} et f_c sont les valeurs pouvant être calculées en considérant un guide d'onde rectangulaire.

Des phénomènes de résonance ont été aussi observés pour les mousses réticulées entre environ 0.2 et 3 THz. En effet, à ces fréquences, la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la taille des cellules. On a montré que les fréquences correspondant aux minima (f_c) et maxima (f_{max}) de transmission

de ces pics de résonance pouvaient être déterminées en considérant le mode fondamental TE_{10} d'un guide d'onde rectangulaire dont la plus grande dimension est le diamètre de cellule moyen. Les mousses de carbone vitreux peuvent alors être utilisées par exemple en tant que filtres passe-bande bon marché et facilement réalisables, et dont les fréquences de coupures sont contrôlables à travers la taille de cellule.

CONCLUSION

L'utilisation de carbone vitreux a permis pour la 1^{ère} fois la réalisation d'authentiques matériaux modèles aux structures contrôlées. Les paramètres de structure clés qui gouvernent les propriétés physiques (mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques) des mousses rigides ont été déterminés expérimentalement : densité, taille de cellule moyenne et connectivité (mousse réticulée ou cellulaire, nombre et taille des fenêtres).

On a mis en évidence que le comportement mécanique des mousses fragiles à cellules ouvertes non-réticulées se situe entre celui des mousses à cellules fermées et ouvertes. La taille de cellule n'influence pas les propriétés mécaniques des mousses produites ici. Elle contrôle cependant la perméabilité qui elle-même domine l'absorption acoustique en passant par un optimum. La distribution de tailles de fenêtres contrôle quant à elle la sélectivité de l'absorption acoustique. Il a été confirmé que le modèle de Glicksman est approprié pour décrire la conductivité thermique à température ambiante et que celle-ci est principalement gouvernée par la densité. Les carbones vitreux produits ici ne sont pas stables lors de recuits et les phénomènes de relaxations dépendent de l'histoire thermique. Les propriétés électromagnétiques (EM) (notamment ϵ' et σ) sont dominées par la densité relative jusqu'au térahertz. La conductivité en régime continu augmente avec la température selon la loi de Mott. Le comportement EM des mousses est gouverné par la réflexion aux basses fréquences puis par l'absorption à partir des microondes pour devenir proche de celui des corps noirs aux THz-IR pour les mousses cellulaires. Pour les réticulées, des transmissions sélectives dépendant de la taille de cel-

lule et similaires à des filtres passe-bande ont été observées dans les THz.

D'un point de vue appliqué, un large choix de matériau est alors désormais possible selon les caractéristiques souhaitées. Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, la densité se doit d'être élevée et il est préférable de sélectionner une mousse cellulaire (à cellules fermées si possible). Si une bonne absorption acoustique est aussi souhaitée, cette mousse cellulaire se doit de posséder de larges fenêtres et une perméabilité comprise entre 1×10^{-9} et $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. De plus, à travers sa haute densité, cette mousse a de bonnes propriétés de blindage électromagnétique jusqu'à l'infrarouge, et on a montré tout récemment que son comportement peut être prédit par un modèle s'appliquant aux cristaux photoniques dans le domaine des microondes [18]. Si on recherche en priorité un isolant thermique, une mousse de faible densité et taille de cellules est nécessaire. Pour ce type de mousse, les cellules doivent être le plus possible ouvertes ou avec des parois cellulaires fines.

Un bon compromis des différentes propriétés peut être trouvé à travers les mousses réticulées. Dans ce cas, de relativement bonnes absorptions acoustiques et électromagnétiques, ainsi qu'une faible conductivité thermique, peuvent être obtenues. Dans tous les cas, si une faible conductivité thermique est recherchée, un compromis se doit d'être trouvé concernant la densité pour que la résistance mécanique remplisse les conditions d'utilisation requises. Toutes ces remarques sont très générales, mais permettent une compréhension globale des mousses de carbone pour appréhender leur optimisation.

REFERENCES

- [1] M. Sahimi, Applications of percolation theory, Taylor & Francis, London ; Bristol, PA, 1994.
- [2] S. Torquato, Random Heterogeneous Materials, Springer, New York, 2002.
- [3] L. Maheo, P. Viot, D. Bernard, A. Chirazi, G. Ceglia, V. Schmitt, et al., Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams, *Compos. Part B Eng.* 44 (2013) 172–183.
- [4] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tannin-based carbon foam, *Carbon*. 47 (2009) 1480-1492.
- [5] G. Tondi, S. Blacher, A. Léonard, A. Pizzi, V. Fierro, J.M. Leban, et al., X-Ray Microtomography Studies of Tannin-Derived Organic and Carbon Foams, *Microsc. Microanal.* 15 (2009) 384.
- [6] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 175–182.
- [7] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 210–217.
- [8] X. Li, M.C. Basso, F.L. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 50 (2012) 2026–2036.
- [9] E.E. Underwood, Stereology, or the quantitative evaluation of microstructures, *J. Microsc.* 89 (1969) 161–180.
- [10] M. Letellier, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tortuosity studies of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 80 (2014) 193–202.
- [11] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [12] R. Brezny, D.J. Green, The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 2517–2526.
- [13] S. Ghaffari Mosanenzadeh, Design, Characterization and modeling of biobased acoustic foams, 2013.
- [14] B.H. Lecocq, Study of acoustic comportment of cavity materials, Arts et Métiers Paris-Tech, 2006. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002205/>.
- [15] N.C. Hilyard, A. Cunningham, eds., Glicksman L.R. Heat Transfer in foams, in: *Low Density Cell. Plast.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994.
- [16] Y.S. Touloukian, ed., Thermal expansion--nonmetallic solids, IFI/Plenum, New York, 1977.
- [17] M. Letellier, J. Macutkevicius, A. Paddubskaya, A. Plyushch, P. Kuzhir, M. Ivanov, et al., Tannin-Based Carbon Foams for Electromagnetic Applications, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* (2015) 1–7.
- [18] D. Bychanok, A. Plyushch, P. Kuzhir, J. Macutkevicius, M. Letellier, A. Szczurek, et al., Tannin-based carbon foams in microwave frequency range: Toward fully carbon photonic crystal, *Proc. IEEE COMCAS 2015 Conference, Tel Aviv (Israel) 2-4 Novembre 2015*.