

# Modélisation redox du comportement électrochimique des métaux

## 1. Réaction redox et comportement électrochimique des métaux

### 1.1. Introduction

La surface d'une électrode métallique M en contact avec une solution électrolytique contenant des cations  $M^{n+}$  de ce métal peut être le siège de réactions de transfert électronique. Le plus simple mécanisme réactionnel que l'on puisse imaginer est constitué d'une seule étape et ne met pas en jeu d'espèce intermédiaire. L'étape élémentaire d'oxydation d'un atome superficiel du métal est dans ce cas la perte de n électrons et son passage simultané dans la solution électrolytique sous forme de cation métallique, selon  $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ . Cette étape d'oxydation est parfois appelée étape de dissolution anodique. L'acte élémentaire de réduction d'un cation métallique est le gain de n électrons et l'incorporation simultanée de l'atome formé au réseau cristallin du métal selon  $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$ . Cette étape est appelée dépôt cathodique ou électrodéposition. Ces réactions s'écrivent :



La modélisation redox (cf. part II, chap. 2) peut alors être utilisée pour décrire le processus de transfert d'électrons qui se déroule à l'interface électrode métallique, solution électrolytique.

### 1.2. Équations cinétiques générales

En prenant égale à 1 l'activité du métal seul dans sa phase, la vitesse de l'étape de transfert d'électrons s'écrit :

$$v(t) = K_o(t) - K_r(t) M^{n+}(0,t) \quad (3.2)$$

avec :

$$K_o(t) = k_o \exp [\alpha_o n f E(t)] ; K_r(t) = k_r \exp [-\alpha_r n f E(t)] ; \alpha_o + \alpha_r = 1 \quad (3.3)$$

Les équations cinétiques se déduisent directement de l'étude du système redox. Le comportement électrochimique du métal est décrit par les équations :

$$i(t) = i_f(t) + C_{dc} dE(t)/dt \quad (3.4)$$

$$i_f(t) = nFv(t) = nF[K_o(t) - K_r(t) M^{n+}(0,t)] \quad (3.5)$$

où la concentration interfaciale en cation métallique  $M^{n+}(0,t)$  en présence d'un sel support, est solution de l'équation de diffusion, convection:

$$\partial M^{n+}(x,t)/\partial t = D_{M^{n+}} \partial^2 M^{n+}(x,t)/\partial x^2 - V(x) \partial M^{n+}(x,t)/\partial x \quad (3.6)$$

munie des conditions aux limites :

$$J_{M^{n+}}(0,t) = -D_{M^{n+}} \partial M^{n+}(x,t)/\partial x|_{x=0} = v_{M^{n+}}(t) = v(t) \quad (3.7)$$

$$M^{n+}(\infty,t) = M^{n+*} \quad (3.8)$$

### 1.3. Équations cinétiques en régime stationnaire

Les équations cinétiques s'écrivent en régime stationnaire, lorsque le métal M constitue le disque d'une électrode à disque tournant :

$$v = K_o - K_r M^{n+}(0) \quad (3.9)$$

$$i = i_f \quad (3.10)$$

$$i_f = nFv = nF[K_o - K_r M^{n+}(0)] \quad (3.11)$$

$$J_{M^{n+}}(0) = - (m_{M^{n+}})[M^{n+*} - M^{n+}(0)] = v_{M^{n+}} = v = i_f/(nF) \quad (3.12)$$

avec :

$$m_{M^{n+}} = (D_{M^{n+}})/\delta_{M^{n+}} \quad (3.13)$$

et :

$$\delta_{M^{n+}} = 1,611 (D_{M^{n+}})^{1/3} v^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (3.14)$$

À l'équilibre, le courant d'électrolyse est nul et la concentration interfaciale en cation est égale à celle au sein de la solution :

$$i_{eq} = i_{f,eq} = 0 ; M^{n+}_{eq}(0) = M^{n+*} \quad (3.15)$$

La tension d'abandon  $E_{eq}$  suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + (nf)^{-1} \ln (M^{n+*}/M^{n+ \circ}) = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + [RT/(nF)] \ln (M^{n+*}/M^{n+ \circ}) \quad (3.16)$$

À l'équilibre, comme pour la réaction redox, deux réactions partielles de sens opposé ont lieu à la surface de l'électrode, avec des vitesses égales qui sont proportionnelles à la densité de courant d'échange  $i_0$ , laquelle a pour expression :

$$i_0 = nF k_o \exp (\alpha_o n f E_{eq}) = nF k_r M^{n+*} \exp (- \alpha_r n f E_{eq}) \quad (3.17)$$

La densité de courant s'exprime en fonction de la surtension  $\eta$  selon :

$$i_f = i_0 \{ \exp (\alpha_o n f \eta) - [M^{n+}(0)/M^{n+*}] \exp (- \alpha_r n f \eta) \} \quad (3.18)$$

La concentration interfaciale en cation  $M^{n+}$  s'obtient de l'équation 3.12. On déduit :

$$M^{n+}(0)/M^{n+*} = 1 + i_f/(nF M^{n+*} m_{M^{n+}}) = 1 - i_f/i_{dM^{n+}} \quad (3.19)$$

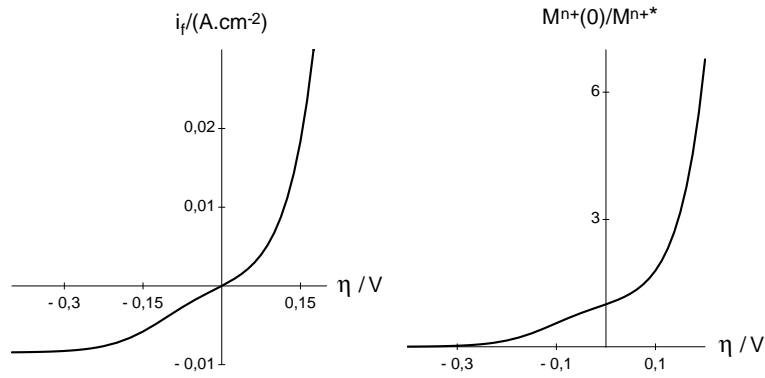
avec :

$$i_{dM^{n+}} = - nF (m_{M^{n+}}) M^{n+*} \quad (3.20)$$

L'expression de la relation densité de courant, surtension s'écrit pour finir :

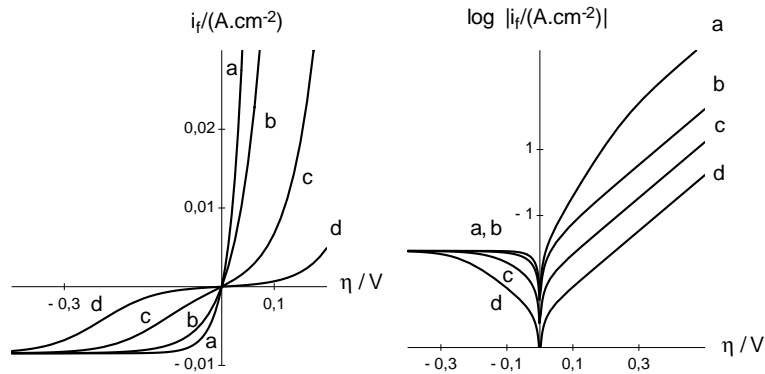
$$i_f = \frac{i_0 [\exp (\alpha_o n f \eta) - \exp (- \alpha_r n f \eta)]}{1 - (i_0/i_{dM^{n+}}) \exp (- \alpha_r n f \eta)} \quad (3.21)$$

La figure 3.1 présente une courbe  $i_f, \eta$  et une courbe d'évolution de la concentration interfaciale en cation métallique. La densité de courant anodique tend vers l'infini pour les surtensions très positives ; elle tend vers le palier de transport de matière du cation métallique pour les surtensions très négatives. La concentration interfaciale en cation métallique tend vers l'infini pour les surtensions très positives et vers zéro pour les surtensions très négatives.



**Figure 3.1 :** Évolutions de la densité de courant et de la concentration interfaciale en cation métallique avec la surtension d'électrode à 25 °C en régime stationnaire.  $i_0 = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  ;  $\alpha_o = 0,5$  ;  $n = 1$  ;  $D_{M^{n+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $v = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $M^{n+*} = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$  ;  $\Omega = 200 \text{ rd.s}^{-1}$ .

Lorsque  $-(i_0/i_{dM^{n+}}) \exp(-\alpha_r n f \eta) \ll 1$ , ce qui est vérifié de part et d'autre de la tension d'équilibre lorsque  $i_o/|i_{dM^{n+}}| \ll 1$  et pour de fortes surtensions anodiques lorsque  $i_o/|i_{dM^{n+}}| > 1$ , la densité de courant est proche du numérateur de l'expression 3.21 qui est l'équation de Butler-Volmer (cf. part. II, chap. 2, éq. 2.85) et dès lors qu'une exponentielle est négligeable devant l'autre on observe une droite de Tafel anodique ou cathodique sur le graphe  $\log |i_f|, \eta$  (fig. 3.2d). À l'inverse lorsque  $-(i_0/i_{dM^{n+}}) \exp(-\alpha_r n f \eta) \gg 1$ , condition toujours remplie dans le domaine cathodique ainsi que pour des surtensions anodiques pas trop élevées lorsque  $i_o/|i_{dM^{n+}}| \gg 1$ , la densité de courant devient voisine de  $-i_{dM^{n+}} [\exp(n f \eta) - 1]$ , la réaction est contrôlée par le transport du cation  $M^{n+}$  en solution et la droite observée dans la représentation de Tafel dans le domaine anodique, qui se translate avec la vitesse de rotation d'électrode  $\Omega$  en  $1/2 \log \Omega$  est une pseudo-droite de Tafel dont la mesure de la pente ne permet pas de déterminer le facteur de symétrie  $\alpha_o$  (fig. 3.2a). Aux plus fortes surtensions anodique, on observe par contre une droite de Tafel.



**Figure 3.2 :** Courbes densité de courant, surtension d'un métal et représentation de Tafel, en régime stationnaire.  $\alpha_o = 0,5$  ;  $n = 1$  ;  $D_{M^{n+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $v = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $M^{n+*} = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$  ;  $\Omega = 200 \text{ rd.s}^{-1}$  ;  $i_0/(\text{A.cm}^{-2}) = 1$  (a) ;  $10^{-2}$  (b) ;  $10^{-3}$  (c) ;  $10^{-4}$  (d).

## 2. Systèmes redox simultanés

### 2.1. Équations cinétiques en régime stationnaire

Soit une électrode métallique plongée dans une solution électrolytique contenant deux systèmes redox,  $O_1/R_1$  et  $O_2/R_2$ , et un sel support<sup>1</sup>. Les vitesses des réactions en solution pouvant survenir entre les espèces des deux couples redox sont supposées négligeables. Les réactions qui se produisent à l'interface électrode, électrolyte s'écrivent :



<sup>1</sup> On ne confondra pas  $O_2$ , oxydant du second couple redox, avec le dioxygène  $O_2$ . Le dioxygène  $O_2$  dissous dans la solution électrolytique peut néanmoins être l'oxydant  $O_2$  du second couple redox.



Les équations cinétiques en régime stationnaire s'obtiennent simplement lorsque l'on suppose que les deux réactions redox ont lieu simultanément à la surface de l'électrode et indépendamment l'une de l'autre. Le courant faradique est la somme des courants des deux réactions qui se déroulent à l'électrode. Les équations cinétiques s'écrivent (cf. part. II, chap.2, éq. 2.18-2.20) :

$$i = i_f \quad (3.24)$$

$$i_f = i_{f1} + i_{f2} = F (n_1 v_1 + n_2 v_2) \quad (3.25)$$

$$J_{Oj}(0) = - m_{Oj} [O_j^* - O_j(0)] = v_{Oj} = v_j \quad j = 1, 2 \quad (3.26)$$

$$J_{Rj}(0) = - m_{Rj} [R_j^* - R_j(0)] = v_{Rj} = - v_j \quad j = 1, 2 \quad (3.27)$$

avec :

$$v_j = K_{oj} R_j(0) - K_{rj} O_j(0) \quad j = 1, 2 \quad (3.28)$$

$$K_{oj} = k_{oj} \exp (\alpha_{oj} n_j f E) \quad j = 1, 2 \quad (3.29)$$

$$K_{rj} = k_{rj} \exp (- \alpha_{rj} n_j f E) \quad j = 1, 2 \quad (3.30)$$

## 2.2. Comportement à courant nul

À courant nul :

$$i_f = i_{f1} + i_{f2} = 0 \quad (3.31)$$

et :

$$i_{f1} = - i_{f2} \quad (3.32)$$

Aucun des deux systèmes redox n'est à l'équilibre. L'un des systèmes redox est globalement le siège d'une oxydation, l'autre l'est globalement d'une réduction. Les concentrations interfaciales en espèces O et R ne sont pas celles au sein de la solution. La tension à courant nul ou d'abandon  $E_{i=0}$  prise par l'électrode ne suit pas la loi de Nernst : elle n'est pas thermodynamique et est appelée tension mixte.

## 2.3. Comportement à $I \neq 0$ , cas de courants de transfert électronique

Lorsque l'on suppose que les concentrations interfaciales en réducteurs et en oxydants restent voisines des concentrations à l'infini, la densité de courant de transfert s'écrit :

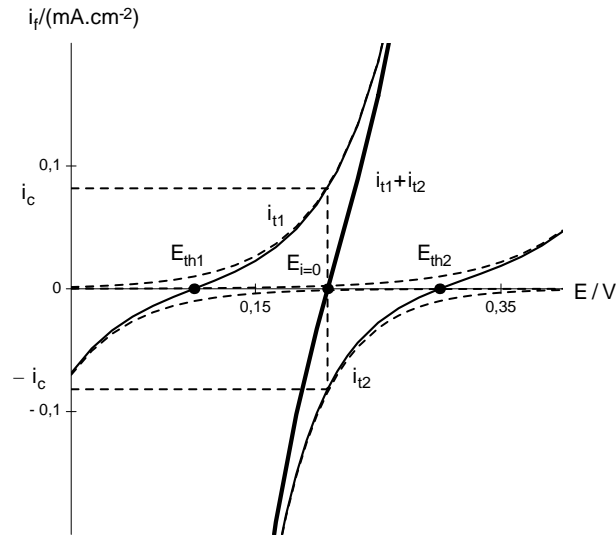
$$i_t = i_{t1} + i_{t2} = i_{to1} + i_{tr1} + i_{to2} + i_{tr2} \quad (3.33)$$

avec, si l'on choisit d'utiliser la relation de Butler-Volmer (cf. part. II, chap. 2, éq. 2.85) :

$$i_{ij} = i_{oj} \{ \exp [\alpha_{oj} n_j f (E - E_{thj})] - \exp [- \alpha_{rj} n_j f (E - E_{thj})] \} \quad j = 1, 2 \quad (3.34)$$

où  $E_{thj}$  désigne les potentiels thermodynamiques des systèmes redox. L'expression 3.34 est composée de quatre termes, fonctions exponentielles de la tension E de l'électrode. Trois zones de tensions sont repérables sur le graphe  $i_t, E$  (fig. 3.3) tracé pour  $E_{th1} < E_{th2}$  :

- la zone des tensions E inférieures au potentiel thermodynamique  $E_{th1}$ , où les deux réactions redox se déroulent dans le sens de la réduction ;
- la zone des tensions E supérieures au potentiel thermodynamique  $E_{th2}$ , où les deux réactions redox se déroulent dans le sens de l'oxydation ;
- la zone des tensions comprises entre  $E_{th1}$  et  $E_{th2}$ , où la réaction redox dont le potentiel thermodynamique est le plus bas se déroule dans le sens de l'oxydation et celle dont le potentiel thermodynamique est le plus élevé se déroule dans le sens de la réduction. La tension à courant nul,  $E_{i=0}$ , est comprise dans cette zone. Il n'est pas possible, en général, d'obtenir une expression analytique de la tension  $E_{i=0}$  solution de l'équation 3.34.



**Figure 3.3 :** Courbes densité de courant de transfert, tension stationnaires pour deux systèmes redox simultanés à 25 °C :  $E_{th1} < E_{th2}$  ;  $E_{th1} = 0,1$  V ;  $E_{th2} = 0,3$  V ;  $i_{o1} = 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup> ;  $n_1 = 1$  ;  $\alpha_{o1} = 0,5$  ;  $i_{o2} = 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup> ;  $n_2 = 1$  ;  $\alpha_{o2} = 0,5$ . Traits pointillés, courants partiels d'oxydation et de réduction ; traits fins, courant de transfert de chaque système redox ; trait épais, courant faradique total.

## 2.4. Application à la corrosion d'un métal

### 2.4.1. RÉGIME DE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE

Si l'on suppose que le système redox dont le potentiel thermodynamique  $E_{th1}$  est le plus petit est le métal de l'électrode en présence de son cation  $M^{n1+}$  :



La tension  $E_{i=0}$  à l'abandon de l'électrode métallique en présence de son cation  $M^{n1+}$  et des espèces du couple redox  $O_2/R_2$  est supérieure à son potentiel thermodynamique  $E_{th1}$ , et la réaction 3.35 a lieu, à la tension d'abandon, dans le sens de l'oxydation. On dit qu'il y a corrosion du métal par l'oxydant  $O_2$  du couple redox. La vitesse de corrosion, c'est-à-dire la vitesse d'oxydation du métal, est égale à son courant de transfert à la tension de corrosion  $E_{i=0}$  :

$$i_c = i_{t1}(E_{i=0}) \quad (3.36)$$

Il n'est pas possible de déterminer directement le courant de corrosion  $i_c$  à partir de la mesure du courant global  $i_{t1} + i_{t2}$ . Il devient néanmoins facilement mesurable lorsque les potentiels thermodynamiques des deux systèmes redox sont suffisamment différents. Sur la figure 3.4, la tension  $E_{i=0}$  d'abandon de l'électrode est suffisamment différente du potentiel thermodynamique du premier système redox pour que, au voisinage de  $E_{i=0}$  :

$$i_{t1} \approx i_{to1} \quad (3.37)$$

et suffisamment différente du potentiel thermodynamique du second système redox pour que, toujours au voisinage de  $E_{i=0}$  :

$$i_{t2} \approx i_{tr2} \quad (3.38)$$

L'écart des potentiels thermodynamiques doit être supérieur à 160 mV à 25 °C (cf. part. II, chap. 2, § 6.3.1) pour que ces deux conditions soient remplies simultanément pour des systèmes redox de rapidités voisines lorsque  $n_1 = n_2 = 1$ . La densité de courant s'écrit alors :

<sup>2</sup> Toutes les valeurs de tension d'électrode dans les figures et les légendes sont supposées, par la suite, rapportées à la même électrode de référence.

$$i_f = i_{to1} + i_{tr2} = i_{o1} \exp [\alpha_{o1} n_1 f (E - E_{th1})] - i_{o2} \exp [-\alpha_{r2} n_2 f (E - E_{th2})] \quad (3.39)$$

ou, par analogie avec ce qui a été établi pour un seul système redox (cf. part. II, chap. 2, § 6.3.1) :

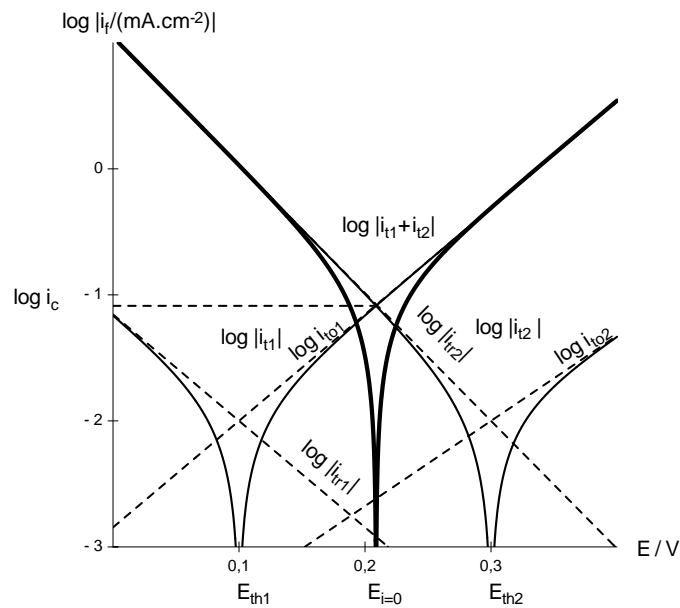
$$i_f = i_c \{ \exp [\alpha_{o1} n_1 f (E - E_{i=0})] - \exp [-\alpha_{r2} n_2 f (E - E_{i=0})] \} \quad (3.40)$$

La densité du courant de corrosion  $i_c$  peut être mesurée comme celle du courant d'échange d'une réaction redox en utilisant une représentation de Tafel (fig. 3.4) et en relevant l'ordonnée du point d'intersection des droites de Tafel  $\log i_{to1}$  et  $\log |i_{tr2}|$  à l'abscisse  $E_{i=0}$ , ou en mesurant la valeur de la résistance de polarisation à la tension d'abandon dont l'expression s'écrit désormais (cf. part. II, chap. 2, ap. 2) :

$$R_{p,i_f=0} = 1/[f(n_1 \alpha_{o1} + n_2 \alpha_{r2}) i_c] \quad (3.41)$$

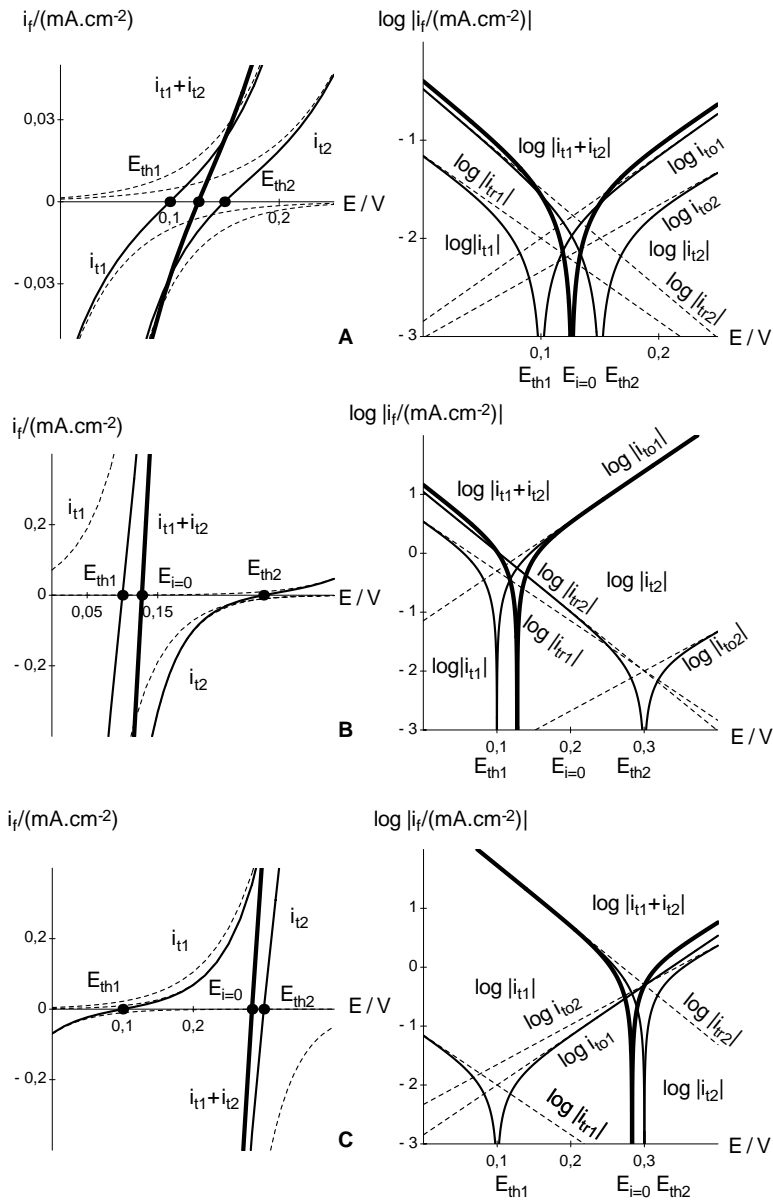
puisque les facteurs de symétrie anodique et cathodique ne concernent plus la même réaction et qu'il est alors possible d'avoir :

$$\alpha_{o1} + \alpha_{r2} \neq 1 \quad (3.42)$$



**Figure 3.4 :** Courbes  $\log |i_t|, E$  pour deux systèmes redox simultanés. Valeurs des paramètres comme figure 3.3.

La méthode de détermination du courant de corrosion par tracé de droites de Tafel ainsi que l'expression 3.41 de la résistance de polarisation à la tension d'abandon ne sont plus utilisables lorsque l'écart entre les potentiels thermodynamiques des deux systèmes redox est insuffisant, ou que les rapidités des deux systèmes ne sont plus comparables. La figure 3.5A présente les courbes densité de courant de transfert, tension pour deux systèmes redox dont l'écart des potentiels thermodynamiques ne vaut que 0,05 V. La figure 3.5A montre que l'utilisation de la représentation de Tafel et l'observation de l'intersection des droites de Tafel  $\log i_{to1}$  et  $\log |i_{tr2}|$  mène à une mesure par excès du courant de corrosion correspondant à  $i_{t1} = -i_{t2}$  pour  $E_{i=0}$ .



**Figure 3.5 :** Courbes  $i_t,E$  et  $\log |i_t|,E$  pour deux systèmes redox simultanés à 25 °C :  $E_{th1} < E_{th2}$ .  $n_1 = n_2 = 1$  ;  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 0,5$ . A :  $E_{th1} = 0,1$  V ;  $E_{th2} = 0,15$  V ;  $i_{o1} = 10^{-5}$  A.cm $^{-2}$  ;  $i_{o2} = 10^{-5}$  A.cm $^{-2}$ . B :  $E_{th1} = 0,1$  V ;  $E_{th2} = 0,3$  V ;  $i_{o1} = 5 \cdot 10^{-4}$  A.cm $^{-2}$  ;  $i_{o2} = 10^{-5}$  A.cm $^{-2}$ . C :  $E_{th1} = 0,1$  V ;  $E_{th2} = 0,3$  V ;  $i_{o1} = 10^{-5}$  A.cm $^{-2}$  ;  $i_{o2} = 5 \cdot 10^{-4}$  A.cm $^{-2}$ . Traits pointillés, courants partiels d'oxydation et de réduction ; traits fins, courant de transfert de chaque système redox ; trait épais, courant faradique total.

Ces méthodes ne sont pas non plus utilisables lorsque les rapidités des deux systèmes redox sont très différentes, même lorsque l'écart des tensions thermodynamiques des couples redox est très grand, que la rapidité du système redox oxydant soit la plus élevée ou la plus faible. Les figures 3.5B,C montrent que la tension d'abandon se rapproche de la tension thermodynamique du système redox le plus rapide et que la méthode de mesure du courant de corrosion par tracé de droites de Tafel surestime ce dernier, ce qui n'est pas pénalisant sur le plan pratique.

#### 2.4.2. INFLUENCE DU TRANSPORT DE MATIÈRE

Lorsque l'appauvrissement interfacial en oxydant  $O_2$  n'est plus négligeable, la densité de courant s'écrit :

$$i_f = i_{t1} + i_{t2} \quad (3.43)$$

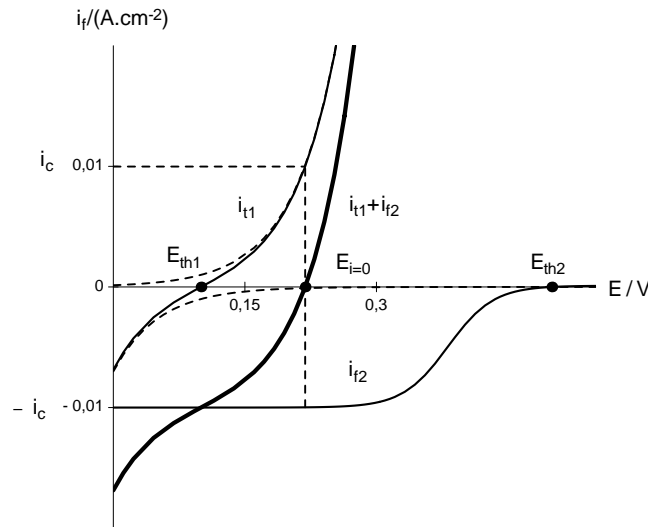
avec (cf. part. II, chap. 2, éq. 2.49) :

$$i_{f2} = \frac{i_{02} \{ \exp [\alpha_{o2} n_2 f (E - E_{th2})] - \exp [-\alpha_{r2} n_2 f (E - E_{th2})] \}}{1 + i_{02} \{ \exp [\alpha_{o2} n_2 f (E - E_{th2})] / i_{dR2} - \exp [-\alpha_{r2} n_2 f (E - E_{th2})] / i_{dO2} \}} \quad (3.44)$$

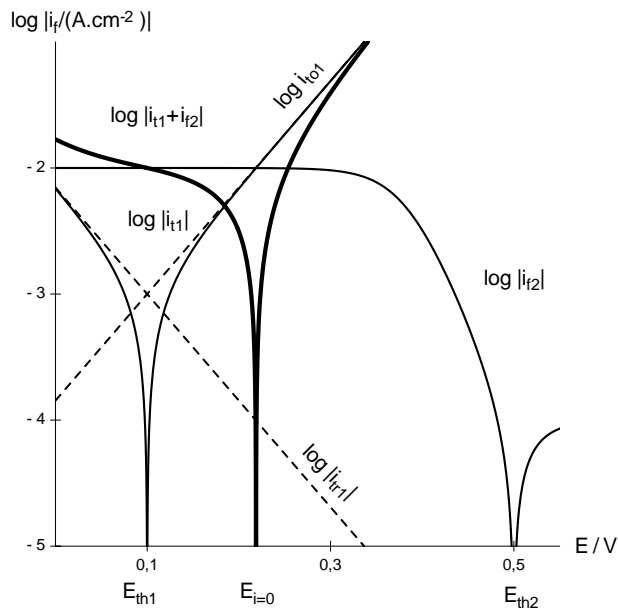
où  $i_{dR2}$  et  $i_{dO2}$  sont les densités de courant limites d'oxydation et de réduction des espèces  $R_2$  et  $O_2$ . La méthode précédente de détermination du courant de corrosion n'est plus applicable. La détermination de  $i_c$  est cependant immédiate lorsque l'écart des tensions thermodynamiques des deux systèmes est tel que la valeur de la tension d'abandon corresponde au palier limite de réduction de l'oxydant  $O_2$  et soit suffisamment éloignée du potentiel thermodynamique  $E_{th1}$  du couple métal, cation métallique (fig. 3.6 et 3.7). La valeur de  $i_c$  est alors donnée par :

$$i_c = -i_{dO2} \quad (3.45)$$

Lorsque l'écart entre les tensions thermodynamiques des systèmes redox est insuffisant, le courant de corrosion, observé pour  $i_{t1} = -i_{f2}$  à  $E_{i=0}$ , est inférieur à la valeur absolue du courant de transport de matière de l'oxydant  $O_2$  (fig. 3.8).

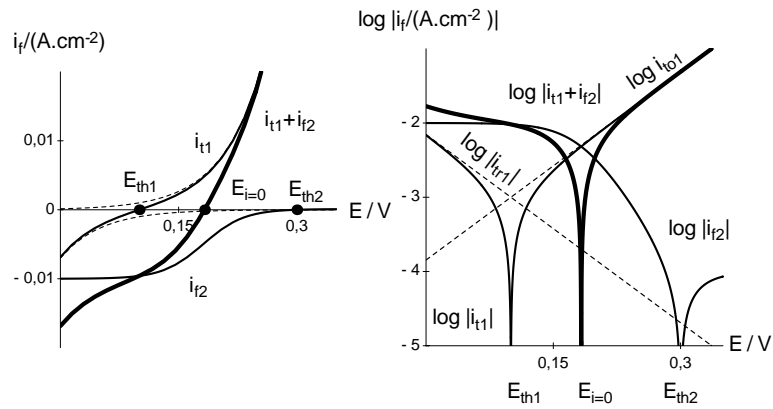


**Figure 3.6 :** Courbes densité de courant faradique, tension stationnaires pour deux systèmes redox simultanés à 25 °C :  $E_{th1} < E_{th2}$ .  $E_{th1} = 0,1$  V ;  $E_{th2} = 0,5$  V ;  $i_{01} = 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup> ;  $n_1 = 1$  ;  $\alpha_{o1} = 0,5$  ;  $i_{02} = 10^{-1}$  A.cm<sup>-2</sup> ;  $n_2 = 1$  ;  $\alpha_{o2} = 0,5$  ;  $i_{dO2} = -10^{-2}$  A.cm<sup>-2</sup> ;  $i_{dR2} = 10^{-4}$  A.cm<sup>-2</sup>.



**Figure 3.7 :** Courbes  $\log |i_f|, E$  pour deux systèmes redox simultanés en régime stationnaire. Paramètres comme figure 3.6.





**Figure 3.8 :** Courbes  $i_f, E$  et courbes  $\log |i_f|, E$  pour deux systèmes redox simultanés en régime stationnaire :  $E_{th1} < E_{th2}$ .  $E_{th1} = 0,1 \text{ V}$  ;  $E_{th2} = 0,3 \text{ V}$ . Autres paramètres comme figure 3.6.

#### 2.4.3. ÉPAISSEUR DE MÉTAL OXYDÉ

En appliquant la loi de Faraday, il est possible de calculer l'épaisseur de métal oxydé par corrosion pendant le temps  $t$ , lorsque le courant de corrosion  $i_c$  est indépendant du temps. Le nombre  $N$  de moles de métal oxydé par corrosion, par unité de surface et pendant le temps  $t$ , est donné par :

$$N = i_c t / (n_1 F) \quad (3.46)$$

où  $n_1$  est le nombre d'électrons perdus par chaque atome de métal. La masse  $m$  de métal oxydé est donnée par :

$$m = NM = M i_c t / (n_1 F) \quad (3.47)$$

où  $M$  est la masse atomique du métal. L'épaisseur  $e$  de métal oxydé pendant le temps  $t$  est alors :

$$e = M i_c t / (\rho n_1 F) \quad (3.48)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du métal.