

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

# LES TERRES RARES DANS LES VERRES DE CONDITIONNEMENT DE DÉCHETS NUCLÉAIRES

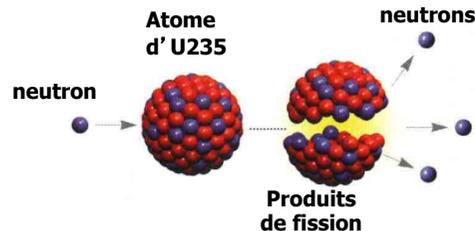
*Avec la collaboration de O. Pinet, A. Laplace, S. Schuller,  
O. Delattre, E. Regnier, D. Perret, A. Kidari, E. Gasnier, E. Molières,  
F. Angeli, J-L. Dussossoy, S. Peugeot*

Atelier Terres Rares | Isabelle GIBOIRE

10 – 11 SEPTEMBRE 2012



- Contexte – Origine des terres rares et actinides dans les déchets nucléaires
- Généralités sur la formulation des verres pour le conditionnement des déchets nucléaires
- Effet des terres rares sur les propriétés redox du bain de verre
- Effet des terres rares et actinides sur la qualité - microstructure du verre (homogénéité du verre, tendance à la dévitrification)
- Effet des terres rares et actinides sur le comportement à long terme du verre (durabilité chimique, résistance à l'auto-irradiation)



→ Composition des solutions de produits de fission liée:

- Nature du combustible
- Taux de combustion
- Temps de refroidissement avant retraitement

✓ Réacteur Eau Pressurisée - Combustibles UOX ou UOX - MOX

→ Solutions de Produits de fission et Actinides (UOX) (déchets haute activité)

✓ Réacteur Uranium Naturel Graphite Gaz – Combustibles UNGG type UMo-MoSnAl

→ Solutions de Produits de fission et Actinides enrichis en Mo (UMo)

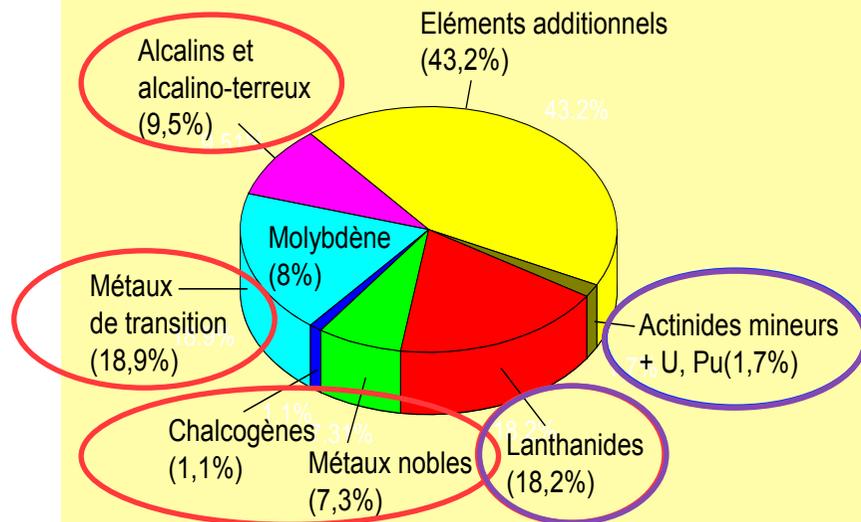
✓ Rinçage des usines de retraitement

→ Solutions de rinçages enrichies en Ce, Na, Mo, P (moyenne activité)

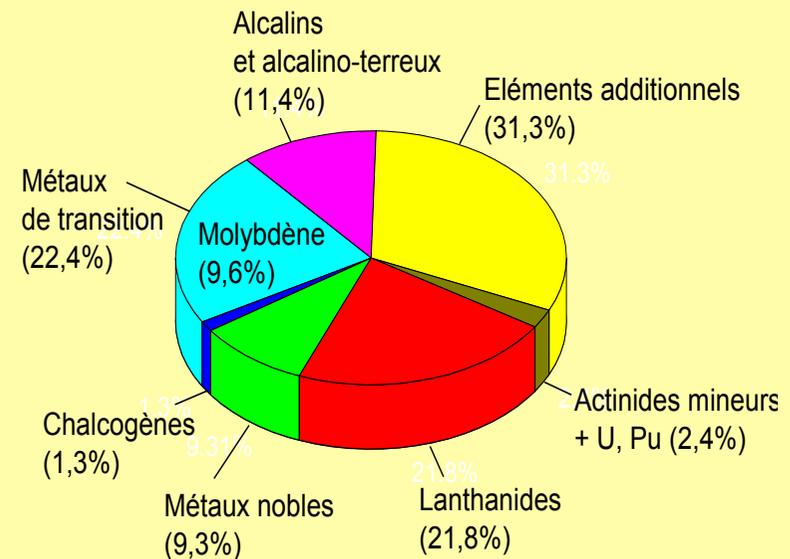
# CONTEXTE – ORIGINE DES TERRES RARES ET ACTINIDES DANS LES DÉCHETS NUCLÉAIRES

## Compositions des solutions de déchets après retraitement

Combustible UOX à 3,5% <sup>235</sup>U,  
Taux de combustion = 33 GWj/t,  
Temps avant retraitement = 3 ans



Combustible UOX à 4,9% <sup>235</sup>U,  
Taux de combustion = 60 GWj/t,  
Temps avant retraitement = 5 ans

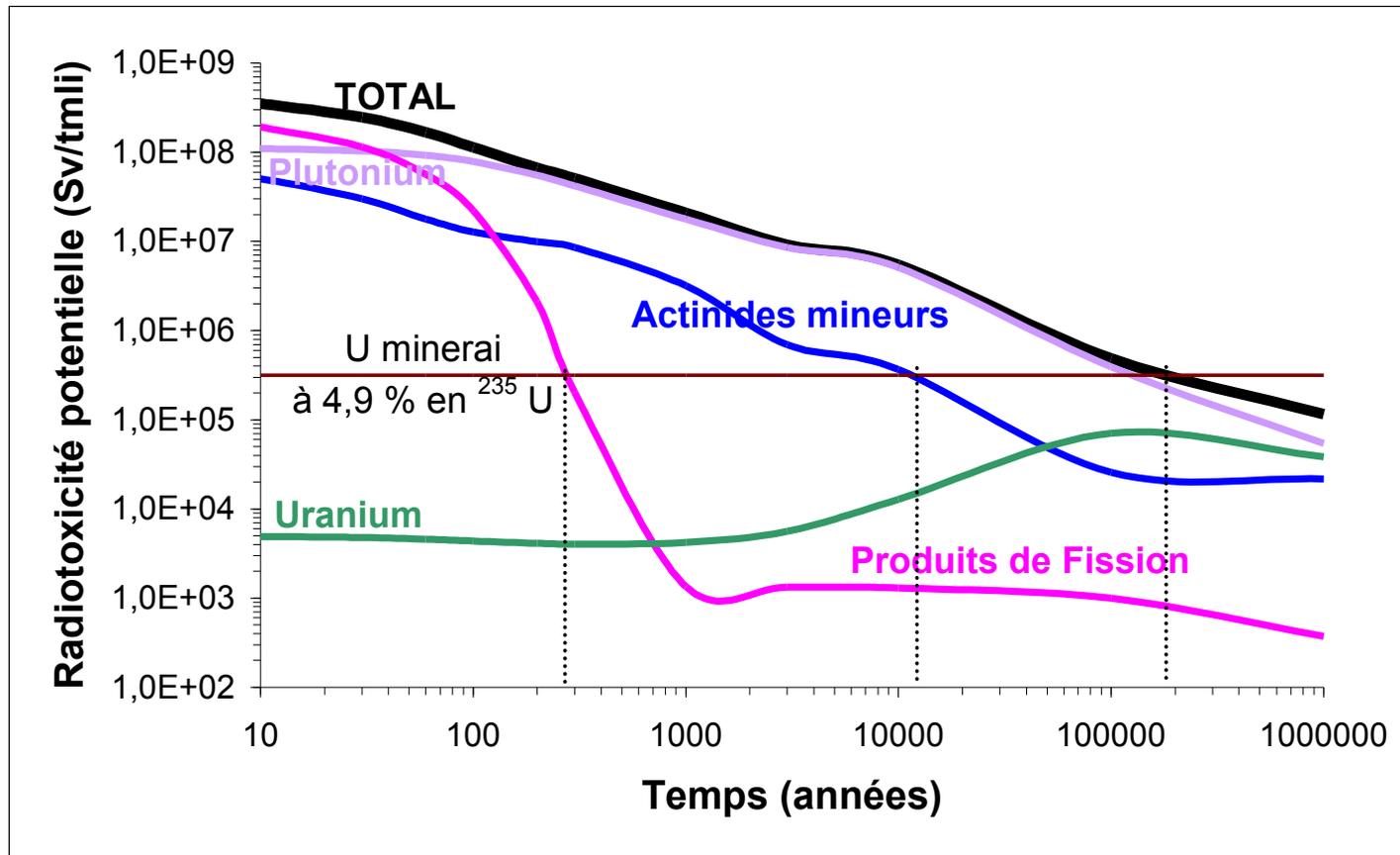


PFA = Produits de Fission (PF) + Actinides (Ac = AM + U, Pu)

$\sum (TR + Ac) \sim 30 - 35\% \text{ PFA}$

- Teneur en TR augmente avec Tc
- Enrichissement en AM avec Tc

# CONTEXTE – EFFET DES TERRES RARES ET ACTINIDES SUR LA RADIOTOXICITÉ



→ Au-delà de 500 ans, majeure partie de la radiotoxicité due aux actinides mineurs

→ En labo inactif, les actinides sont simulés par les terres rares

Actinides mineurs (Am, Np, Cm) → Nd

Valence dans les verres : Am (III), Cm (III), Np (IV)

Ex: Am ( $5f^7, 7s^2$ ) – r ( $\text{Am}^{3+}$ ) = 1,09 Å (coordinance 8)  
Nd ( $4f^4, 6s^2$ ) – r ( $\text{Nd}^{3+}$ ) = 1,11 Å (coordinance 8)

*Source Shannon*

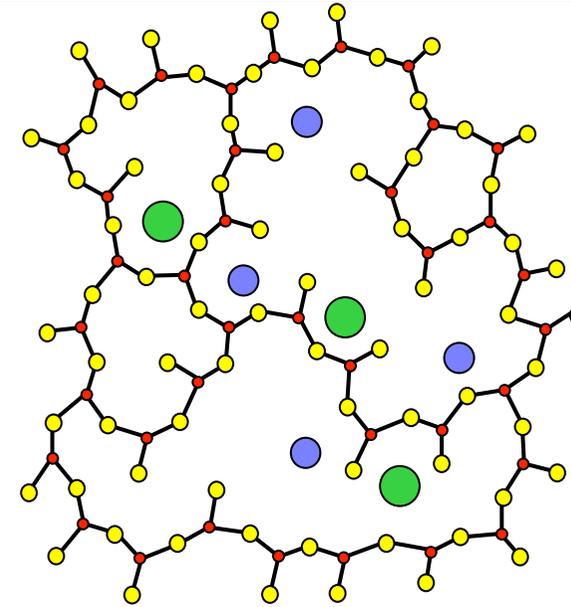
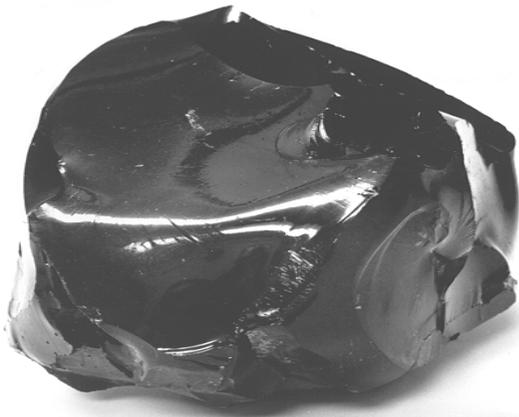
Pu → Ce

- Double degré d'oxydation  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$
- Limitation à la simulation

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pu}^{3+}/\text{Pu}_{\text{tot}} \sim 50\% \text{ à } T \sim 1350 - 1450^\circ\text{C} \\ \text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{tot}} \sim 50\% \text{ à } T \sim 1100 - 1200^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

$\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$   
 $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Hf}^{4+}$

# LE VERRE COMME MATRICE DE CONDITIONNEMENT DES DÉCHETS DE HAUTE ACTIVITÉ



• silicium

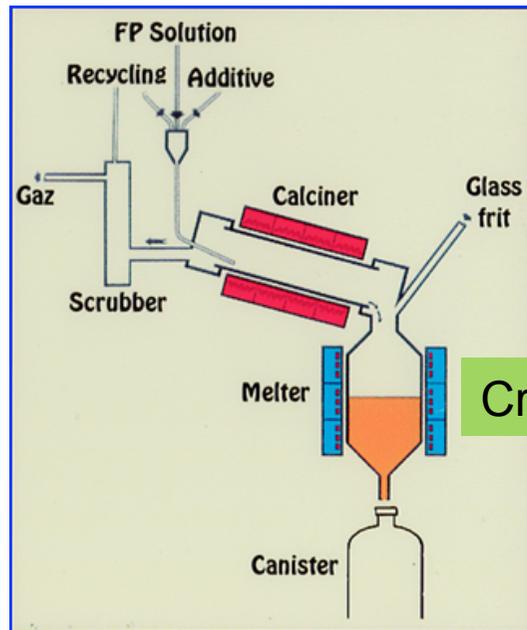
• oxygène

• sodium

• Produits de fission

- Excellente durabilité chimique,
- Une souplesse du réseau vitreux permettant l'incorporation d'une large gamme d'éléments chimiques,
- Bonne stabilité sous radiation.

# CONDITIONNEMENT DES DÉCHETS DE HAUTE ACTIVITÉ



Creuset chaud

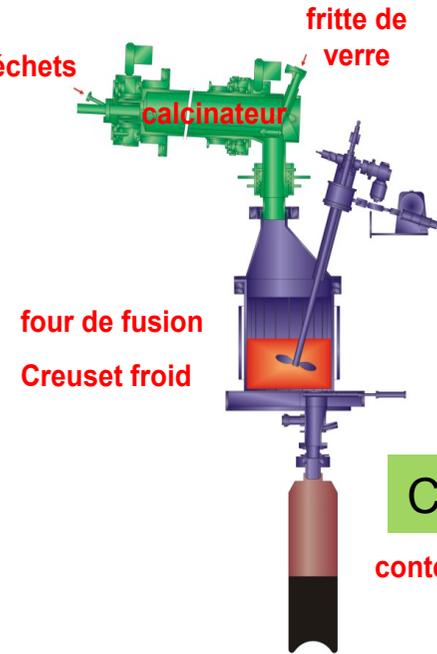


CSDV



calcinat

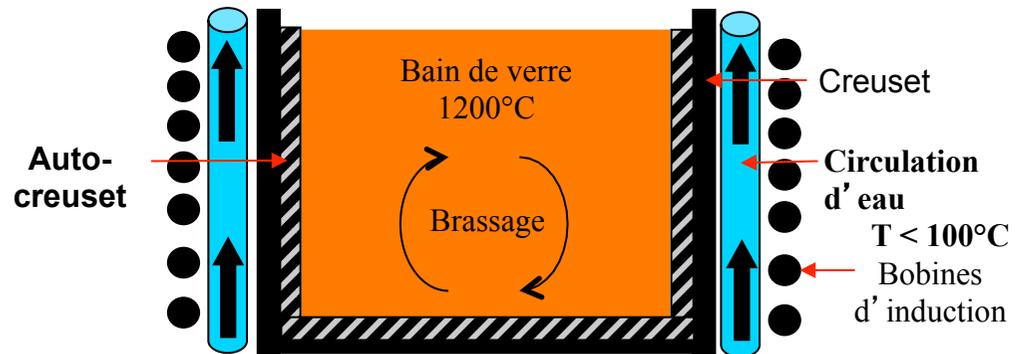
solutions de déchets plus variées



Fritte de verre

Creuset froid

conteneur



# VERS UNE AUGMENTATION DU TAUX D'INCORPORATION DANS LES VERRES

Changement de technologie creuset chaud → creuset froid  
→ permet d'étudier d'autres matrices vitreuses plus réfractaires, contenant un plus haut taux de PFA

Verre	Type de déchets	Contexte	% PFA dans le verre	$\sum (TR + Ac)$ dans le verre
Verre actuel	UOX	- Creuset chaud $T_{\text{elab}} = 1100^{\circ}\text{C}$	-12,7% nominal verre de ref	4,2%
		- Creuset froid $T_{\text{elab}} = 1200^{\circ}\text{C}$	-17,5% nominal actuel -18,5% borne haute	6,9%
Nouvelles formulations (verre peralcalin) (thèses I. Bardez, A. Quintas, N. Chouard (2001 – 2011))	UOX - MOX	Creuset froid $T_{\text{elab max}} = 1300^{\circ}\text{C}$	22,5%	9,2%
		Nouvelles formulations (verre peralumineux) (thèse E. Gasnier (2010 – 2013))	UOX - MOX	Creuset froid $T_{\text{elab max}} = 1300^{\circ}\text{C}$

AL'ETUDE

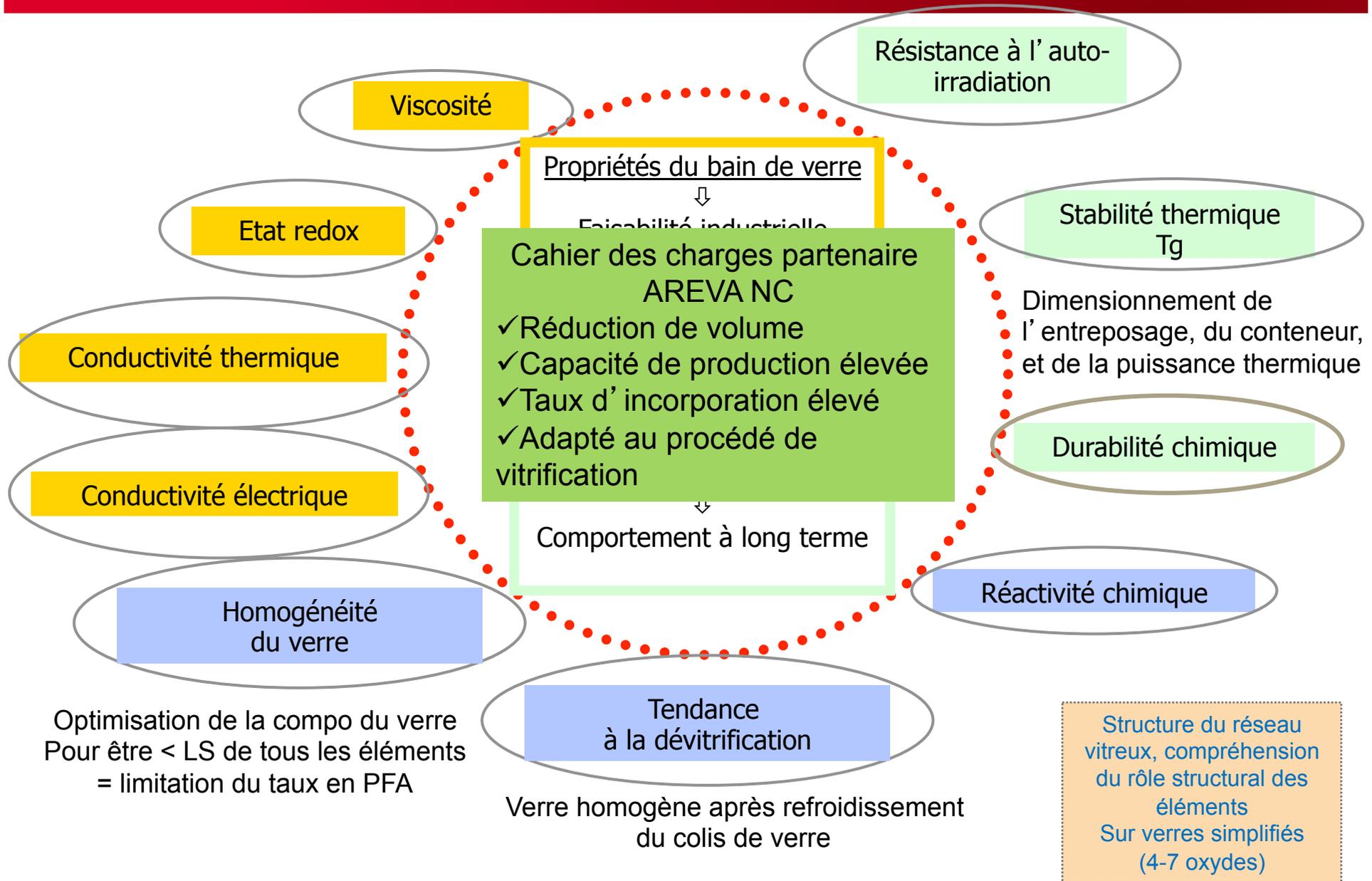
**Excès de compensateurs de charge par rapport à l'aluminium**

$$R_p = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]} \times 100 > 50\%$$

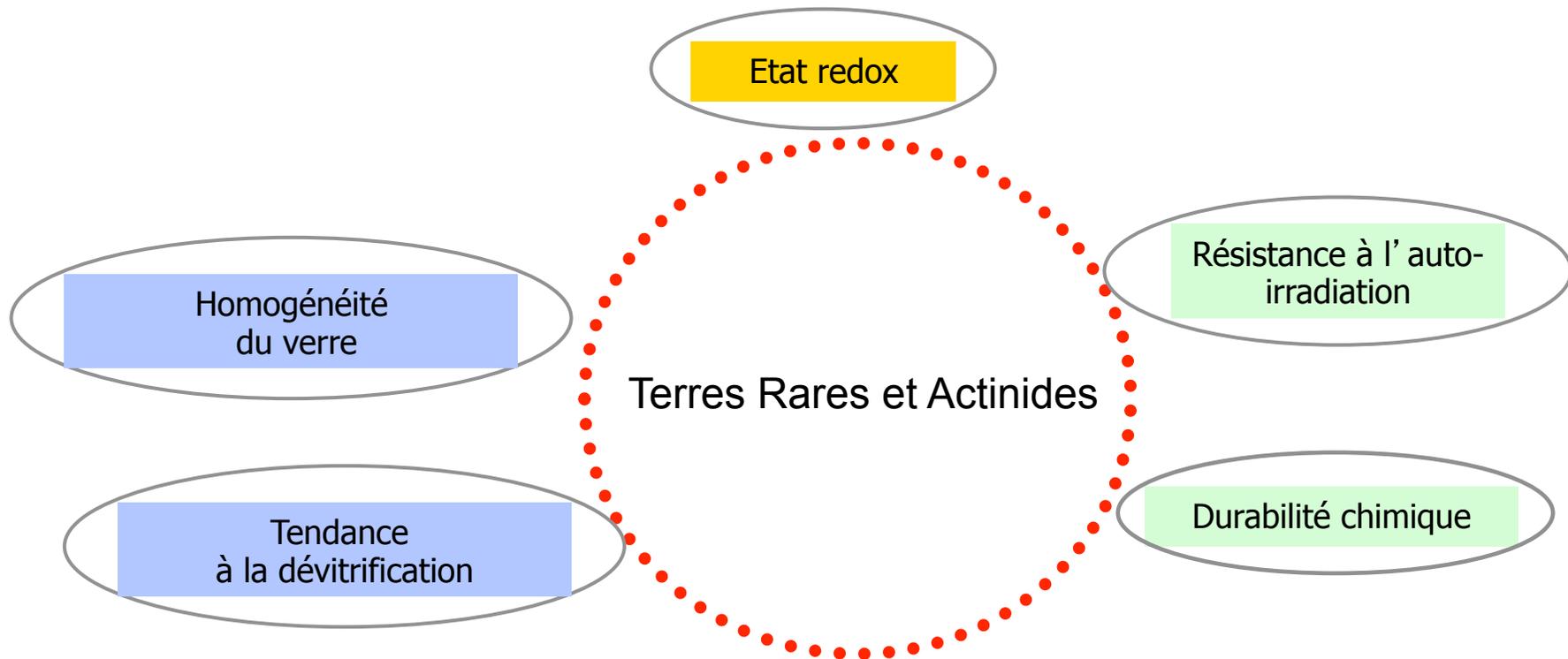
**Défaut de modificateurs de réseau par rapport à l'aluminium**

$$R_p = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]} \times 100 < 50\%$$

# ETUDES DE FORMULATION D'UN VERRE DE CONDITIONNEMENT



# EFFET DES TERRES RARES ET ACTINIDES



**EFFET DES TERRES RARES SUR LES  
PROPRIÉTÉS RÉDOX DU BAIN DE  
VERRE**

## Besoin de contrôler le redox du verre

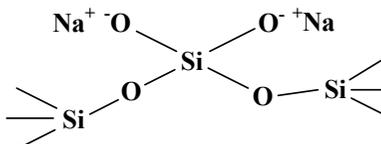
→ Sur le procédé de vitrification :

- Phénomènes de moussage,
- Pb d'homogénéité du bain de verre...

→ Sur le verre final :

- Limite de solubilité dans le verre différente en fonction de l'état d'oxydation (cérium)

## Propriétés d'oxydo-réduction des verres

	Solutions aqueuses	Silicates fondus
Solvant	H <sub>2</sub> O	
Couple rédox de référence	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	O <sub>2diss</sub> /O <sup>2-</sup> O <sub>2diss</sub> + 4e <sup>-</sup> = 2O <sup>2-</sup>
Grandeur standard	E <sup>o</sup> <sub>ox/red</sub> (V)	f <sub>carO2(ox/red)</sub> (atm)
Grandeurs caractéristiques	E <sub>eq</sub> (V/réf) pH	f <sub>O2</sub> (atm/réf) a(O <sup>2-</sup> ), T

Variation de l'état d'oxydation du verre selon:

- fugacité en oxygène :  
f<sub>O2</sub> ↗ : [ox] ↗
- basicité du verre : Λ ↗ : [ox] ↗
- température : T ↗ : [red] ↗
- composition du verre

- f<sub>O2</sub> ou P<sub>O2</sub> : fugacité en oxygène dans les silicates fondus

Mesure de la P<sub>O2</sub> par potentiométrie

- f<sub>carO2</sub> : fugacité caractéristique du couple rédox

## Modélisation de l'équilibre $Ce^{3+}/Ce^{4+}$

- Mesures électrochimiques sur le couple  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$
- Par voltampérométrie à vagues carrées
  - Sur 4 composés de verres silicatés et borosilicatés avec  $0,52 < \Lambda < 0,65$  et  $900^{\circ}C < T < 1250^{\circ}C$

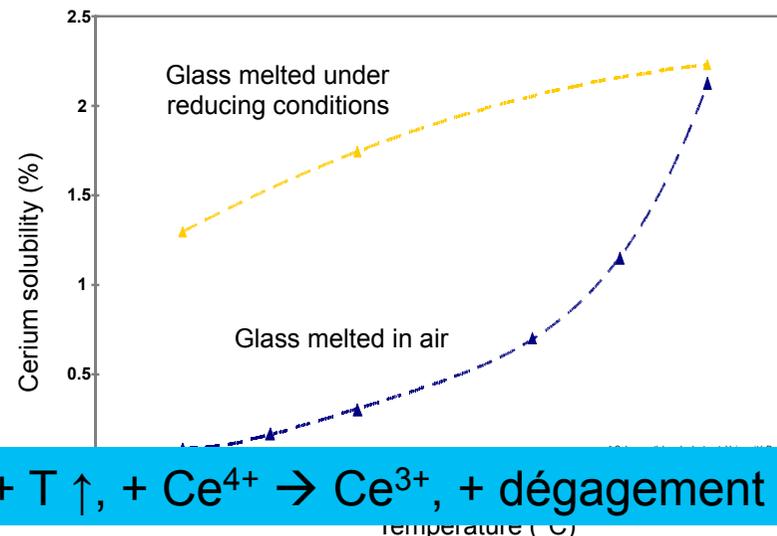
$$\log \left[ \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right] = 4.319 - \frac{3328}{T} - 3.631 \cdot \Lambda - 0.25 \log f_{O_2}$$

O. Pinet et al. JNCS 352 (2006) 5382

- Cas d'un verre borosilicaté (wt %) :

59SiO<sub>2</sub> - 18B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7Na<sub>2</sub>O - 4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5CaO (autres : 6,50)

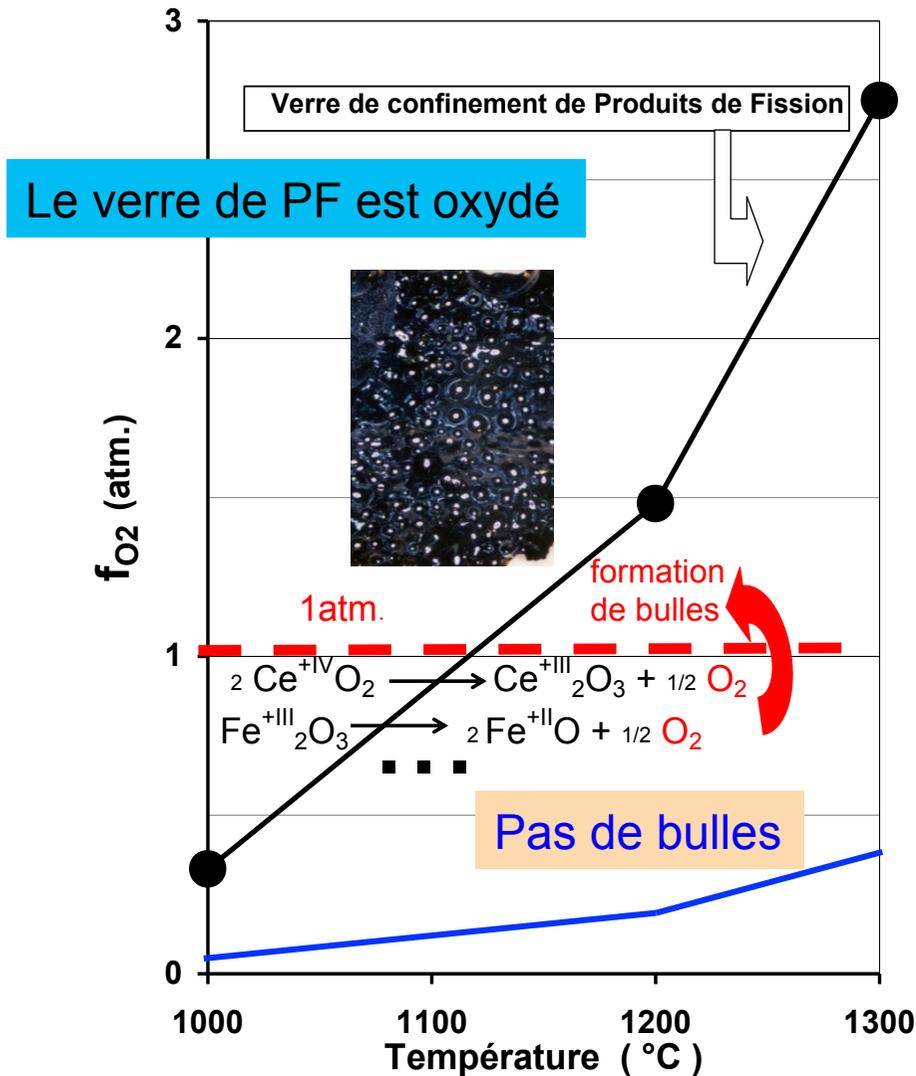
Ce <sup>3+</sup> /Ce <sub>(total)</sub>		
Temperature (°C)	In air	Reducing Conditions
1100	53.8	99.8
1200	67.7	99.3
1300	78.8	-
1400	88.1	99.1



+ Ce<sup>3+</sup> ↑, + solubilité Ce ↑

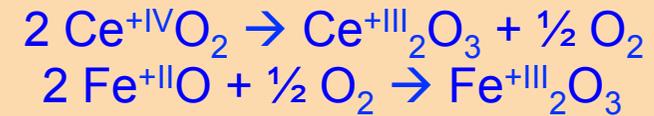
+ T ↑, + Ce<sup>4+</sup> → Ce<sup>3+</sup>, + dégagement O<sub>2</sub> ↑

## Phénomène de moussage dans les verres



Solution :  
Réduire le verre

Ajout de Fe(II) dans la fritte de verre



## **EFFET DES TERRES RARES ET ACTINIDES SUR LA QUALITÉ / MICROSTRUCTURE DU VERRE**

- HOMOGÉNÉITÉ DU VERRE,**
- TENDANCE À LA DÉVITRIFICATION**

**(CAS DES VERRES PERALCALINS ET  
VERRES PERALUMINEUX)**

Principale limitation avec l'augmentation de la teneur en terres rares :

→ Formation d'apatites silicatées de type  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Autres phases pouvant incorporer des TR

→ Powellite  $\text{CaMoO}_4$

→ Cérianites  $(\text{Ce-Zr})\text{O}_2$

Potentiellement présentes au cours de nos études de formulation :

- Au cours de la réaction fritte + calcinat
- Dans le bain de verre au-delà de la limite de 'solubilité' des terres rares
- Dans le verre après traitement thermique (refroidissement lent à cœur de conteneur)
- Dans l'auto-creuset du creuset froid (fort gradient thermique)

→ Que se passe-t-il au-delà de la limite de solubilité des TR-Ac dans le verre ?

Étude de la 'solubilité' cumulée Ln-Ln et Ln-Ac au sein de verres 'nouvelles formulations simplifiées  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{AmO}_2$  (T = 1200°C)

Notion de 'solubilité' délicate dans un verre :

- Limite de solubilité d'un élément i dans le bain fondu à l'équilibre thermodynamique
- Fait intervenir une notion de cinétique d'élaboration
- La visualisation de cette limite fait intervenir un traitement thermique
- La détermination expérimentale de cette limite est fonction de la technique de caractérisation

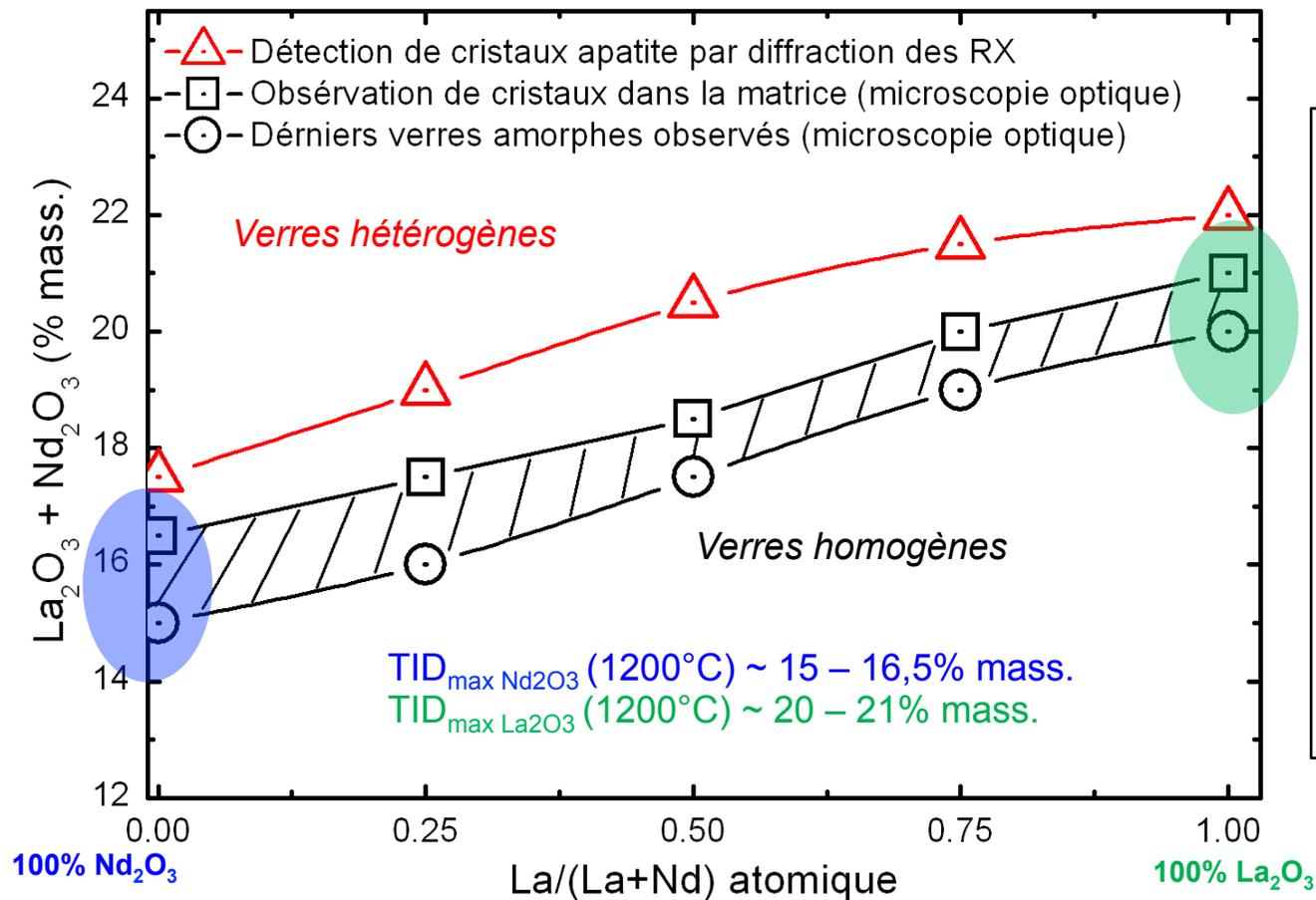
→ **Limite d'incorporation**

→ En labo inactif (cas La – Nd):

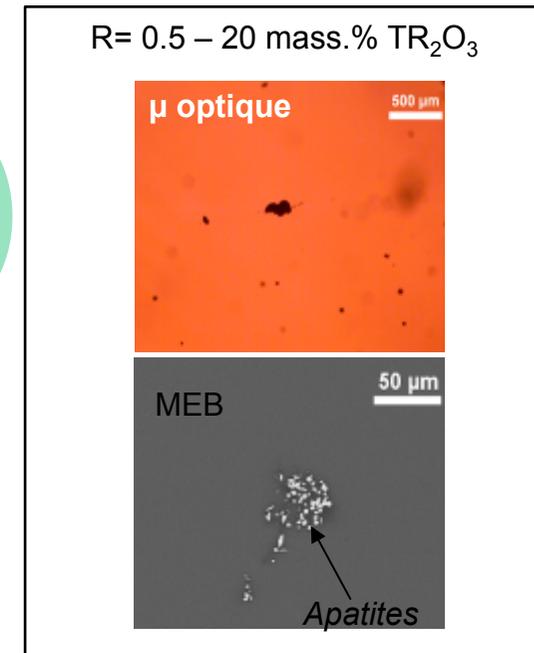
La trempe ( $6 \cdot 10^4 \text{C/h}$ ) permet de figer l'état fondu et d'approcher cette limite

→ En labo actif (Atalante – cas La - Am) :

Le dispositif du four ne permet pas la trempe du verre → refroidissement du verre à  $\sim 350^\circ\text{C/h}$  (// TT) → Limite max abaissée

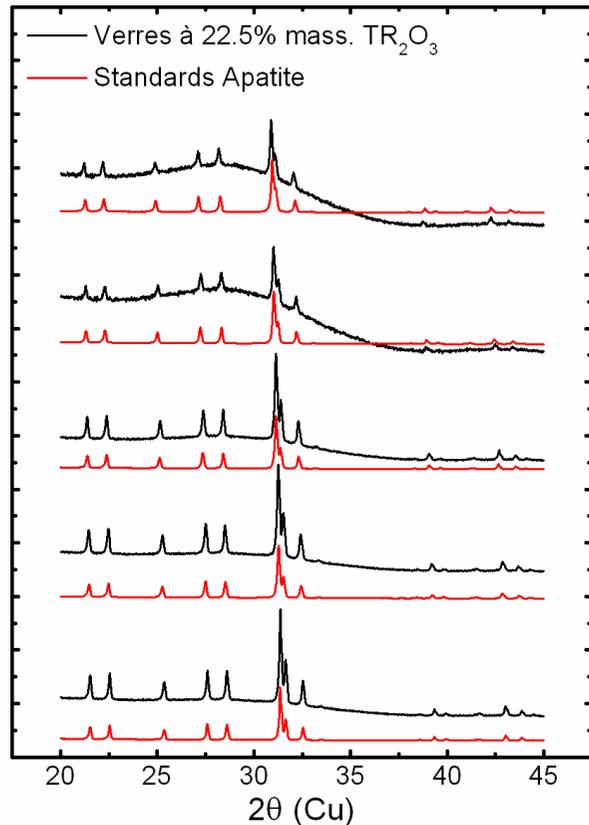


$T_{elab} = 1200^\circ C$

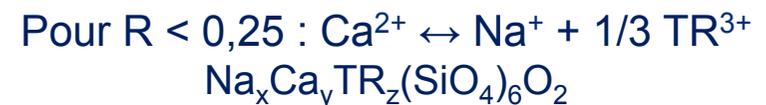
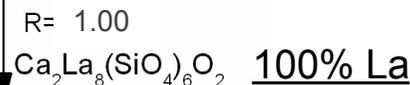
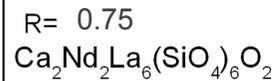
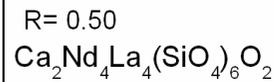
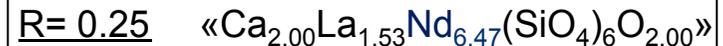
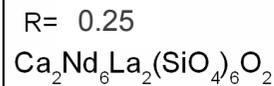
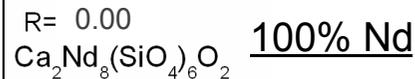


- Incorporation  $TR_2O_3 \uparrow$  quand la fraction  $La_2O_3 \uparrow$
- Phases apatites  $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$  au-dessus de la limite de solubilité avec cristallisation d'apatite favorisée pour les cations trivalents avec un rayon ionique proche de  $Ca^{2+}$

DRX



Microsonde (E. Brackx, S. Poissonnet)  
22,5 mass.% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

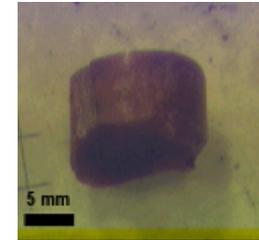
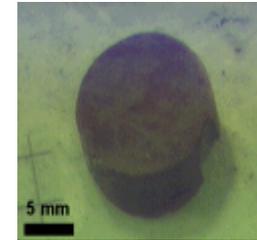


→ Formation d'une phase apatite Ca<sub>2</sub>TR<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)O<sub>2</sub> en solution solide Ca<sub>2</sub>La<sub>8-x</sub>Nd<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

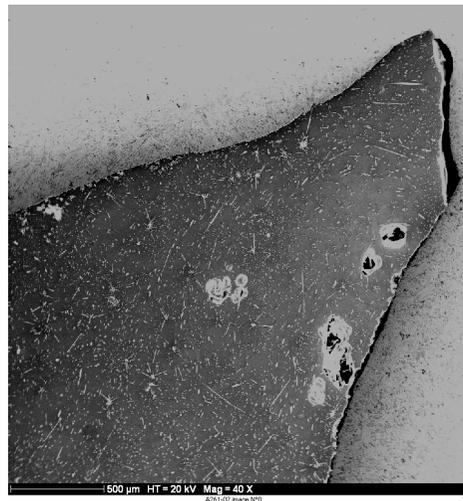
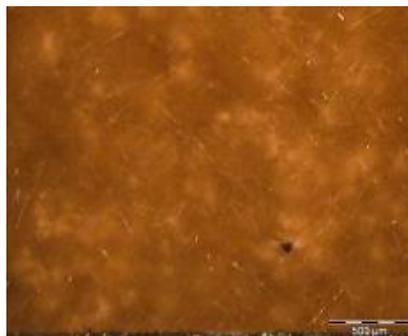
→ Rapport R= La/(La+Nd) de la phase apatite proche de la valeur théorique (verre parent) avec léger enrichissement en Nd, d'autant plus marqué que le taux de charge augmente

Verre peralcalin hétérogène (> LS)  
 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-AmO}_2$

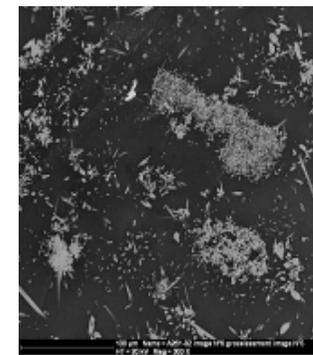
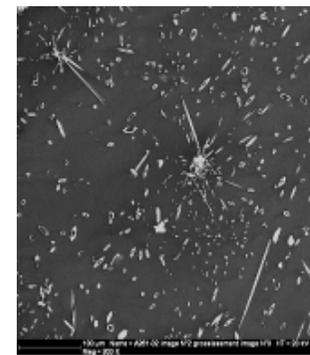
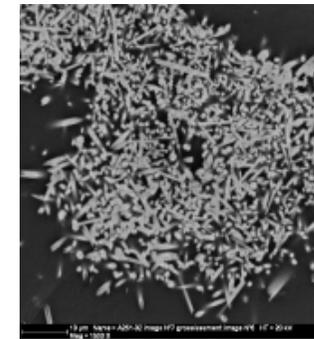
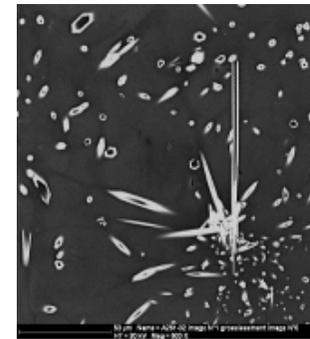
<i>mass.%, R = 0,5</i>	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{AmO}_2$	$\Sigma_{\text{La}_2\text{O}_3/\text{AmO}_2}$
A261 – théorique	8.16	13.67	21.83



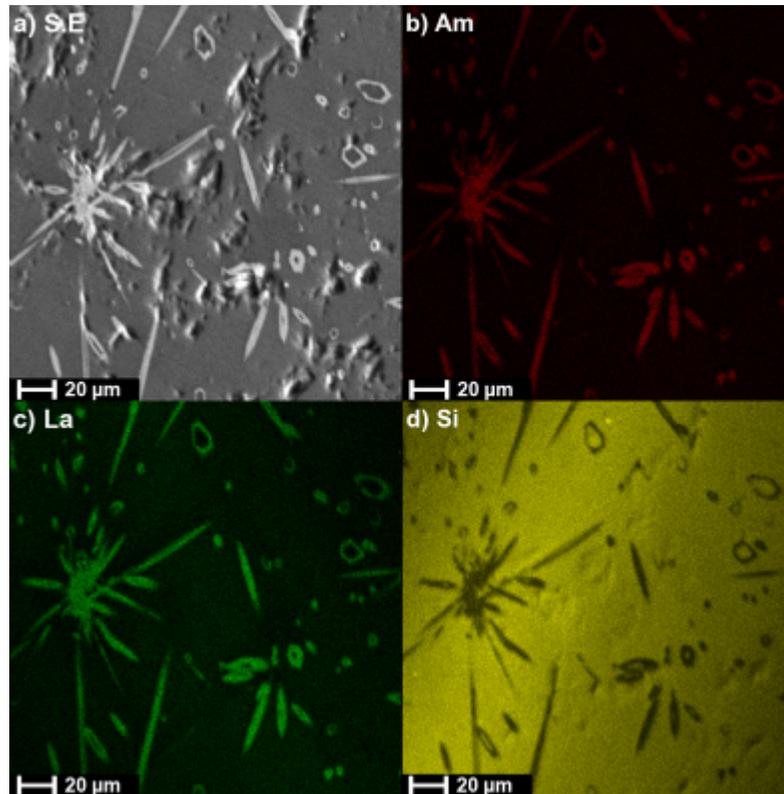
Microscopie optique



MEB



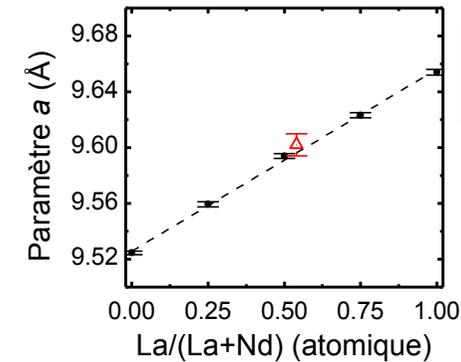
## Cartographie MEB



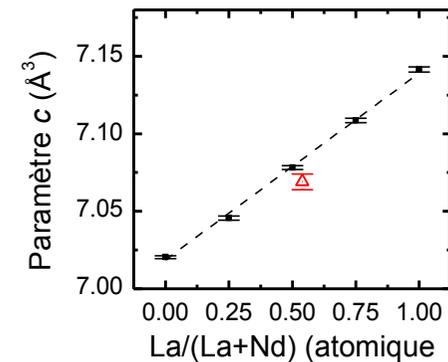
## Paramètres de maille

$$a = 9.602(8) \text{ \AA}$$

$$c = 7.069(5) \text{ \AA}$$



□ Nd-La  
△ Am-La

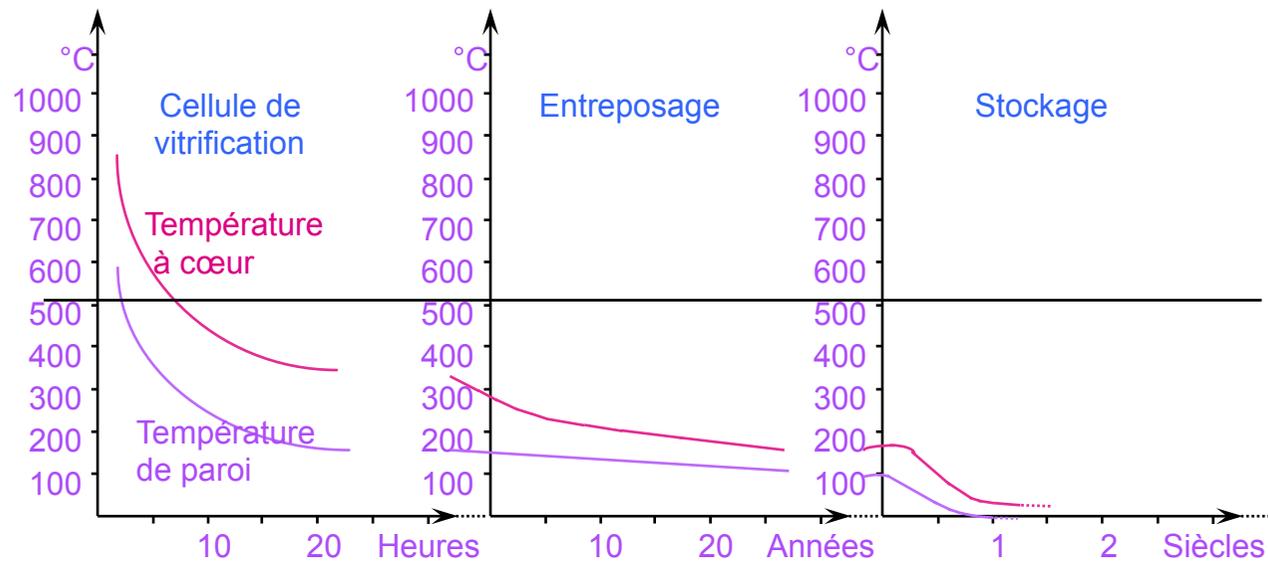


- Formation de cristaux d'apatite
- Léger enrichissement en Am (//Nd) dans les cristaux
- Paramètres de maille des apatite La-Am et La-Nd proches

# TENDANCE DES TERRES RARES À LA DÉVITRIFICATION

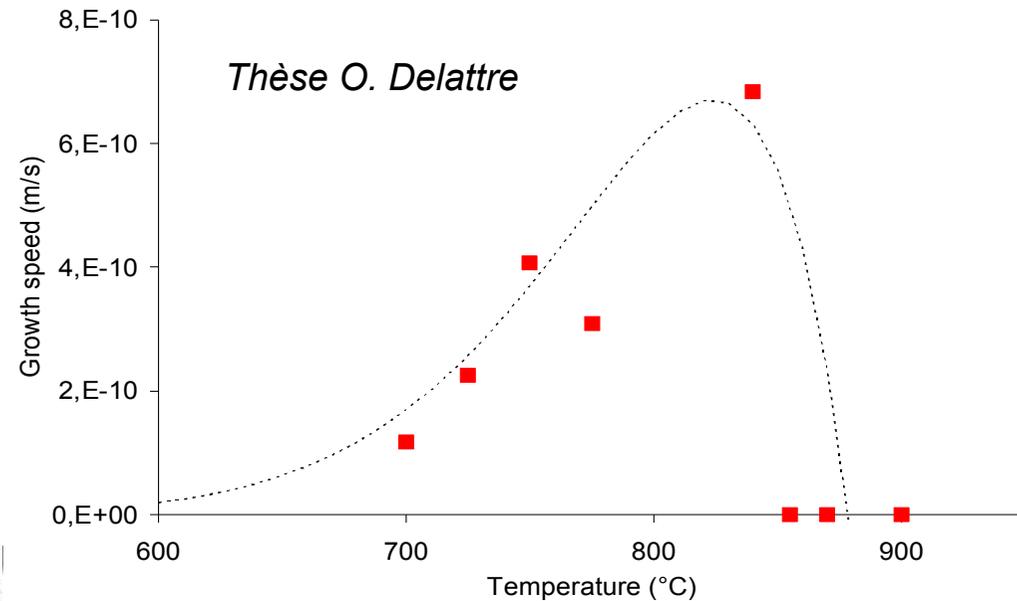
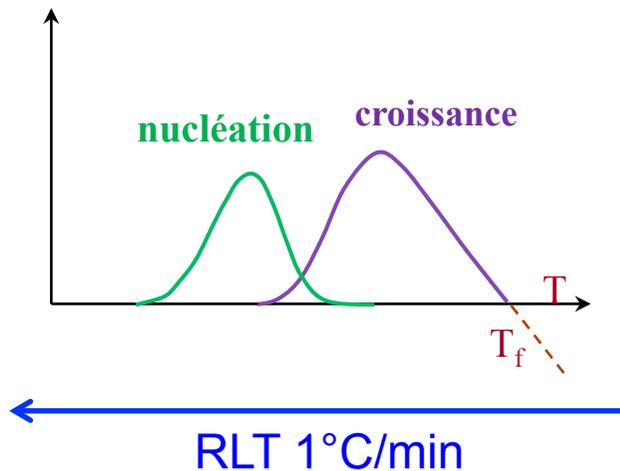
Risques de cristallisation à forte teneur en TR

- Au refroidissement du colis de verre

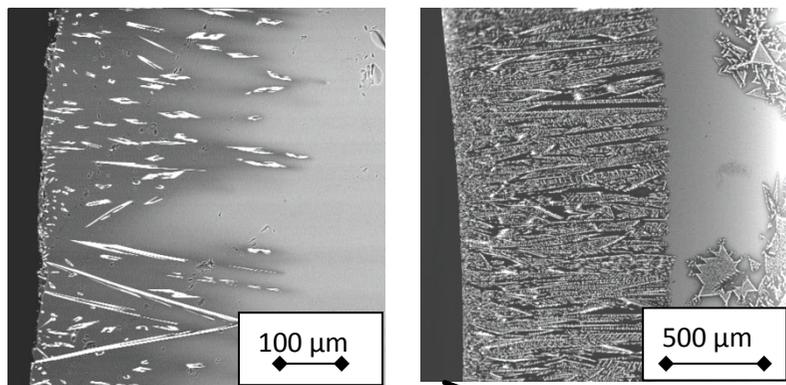


→ Au labo, simulation par un RLT de 1°C/min

→ Dans le cas d'un refroidissement  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , on favorise la **crystallisation hétérogène des apatites**



Domaine de croissance apatites  $\sim 700 - 900^\circ\text{C}$



Interface creuset Pt - verre

Cas de verres simplifiés  
À forte teneur en Nd

Formule théorique de l'apatite :  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ou  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$

RLT

	Proposition d'une formule d'apatite avec $n(\text{Ox}) = 26$ fixe
Nd10	$\text{Ca}_{3,18} \text{Nd}_{7,23} \text{Si}_{5,96} \text{O}_{26}$
Nd16	$\text{Ca}_{2,48} \text{Nd}_{7,68} \text{Si}_{6,00} \text{O}_{26}$
Nd30	$\text{Ca}_{1,76} \text{Nd}_{8,20} \text{Si}_{5,97} \text{O}_{26}$

→ Enrichissement des cristaux d'apatite en Nd  
à mesure que  $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$  augmente (// apatites > LS)

# TENDANCE DES TERRES RARES À LA DÉVITRIFICATION

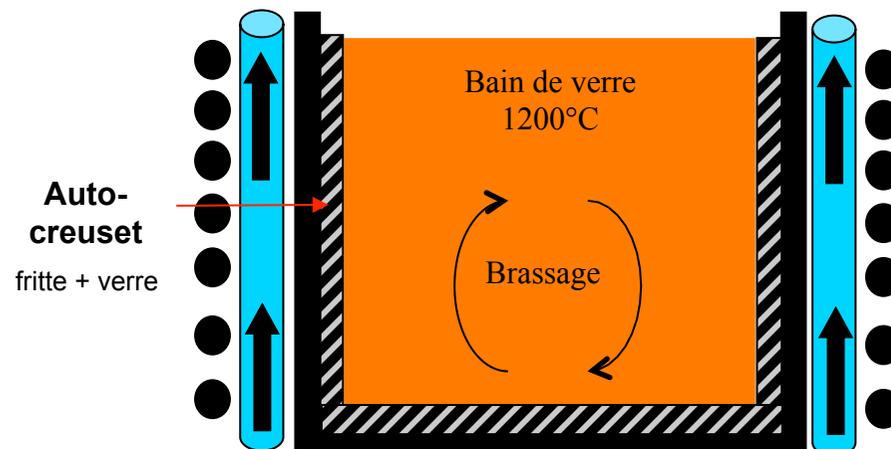
## Risques de cristallisation à forte teneur en TR

- Au refroidissement du colis de verre

- Dans l'auto-creuset



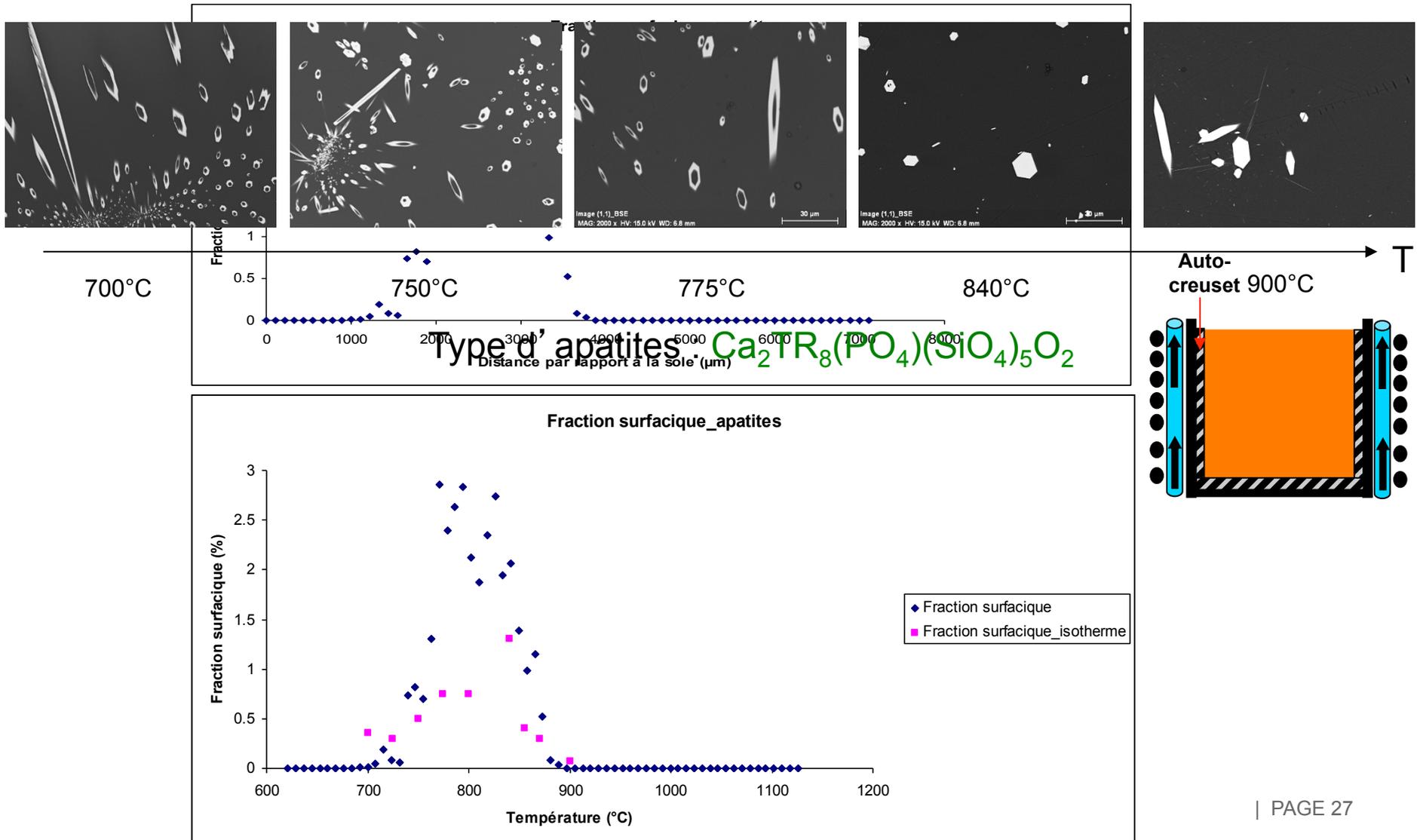
- Chauffe par induction directe ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ),
- Refroidissement des parois par circulation d'eau ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ )  
 $\Rightarrow \nabla T \sim 1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$   
 $\Rightarrow$  couche de verre solidifiée (« auto-creuset »).



# COMPORTEMENT DES TERRES RARES LORS D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

Thèse O. Delattre  
(LDMC – CEMHTI)

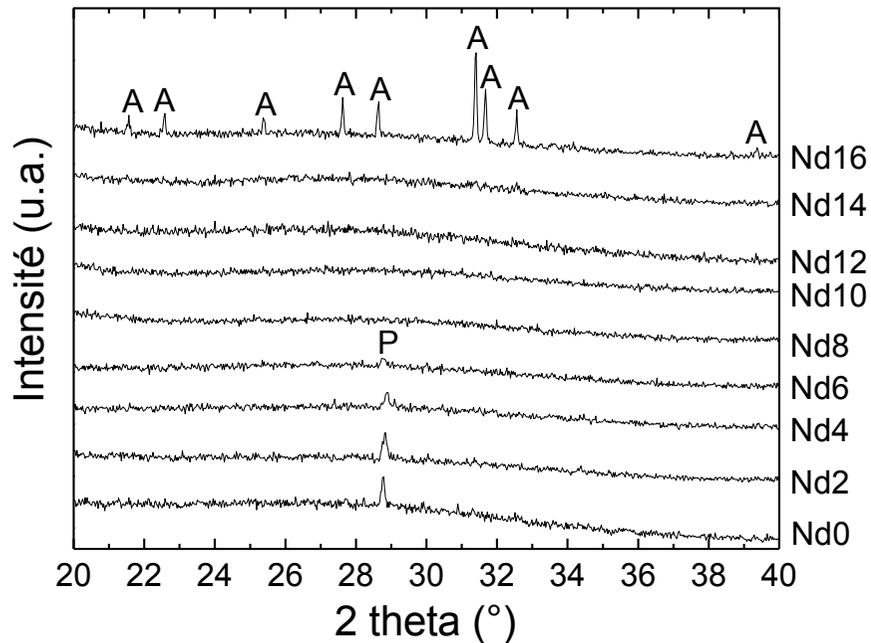
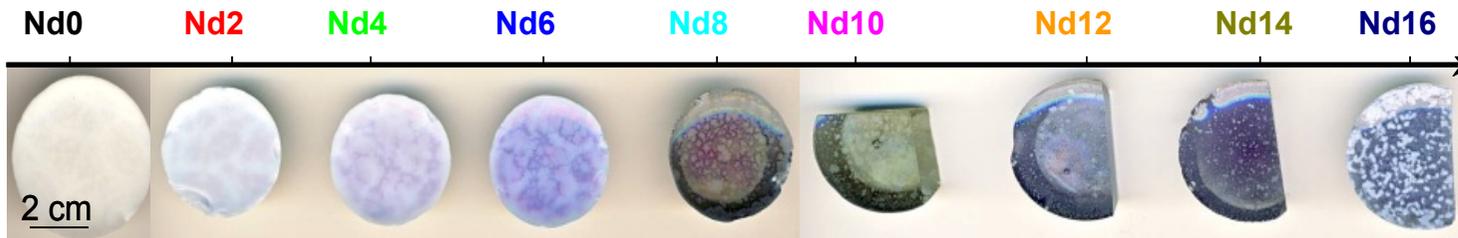
→ Dans l'auto-creuset, fort gradient thermique ( $1000^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )



Verres simplifiés  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$

RLT 1°C/min

$[\text{MoO}_3] \sim 1,50\%$  mol. soit  $\sim 3\%$  mass.



P : Powellite  $\text{CaMoO}_4$   
A : Apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

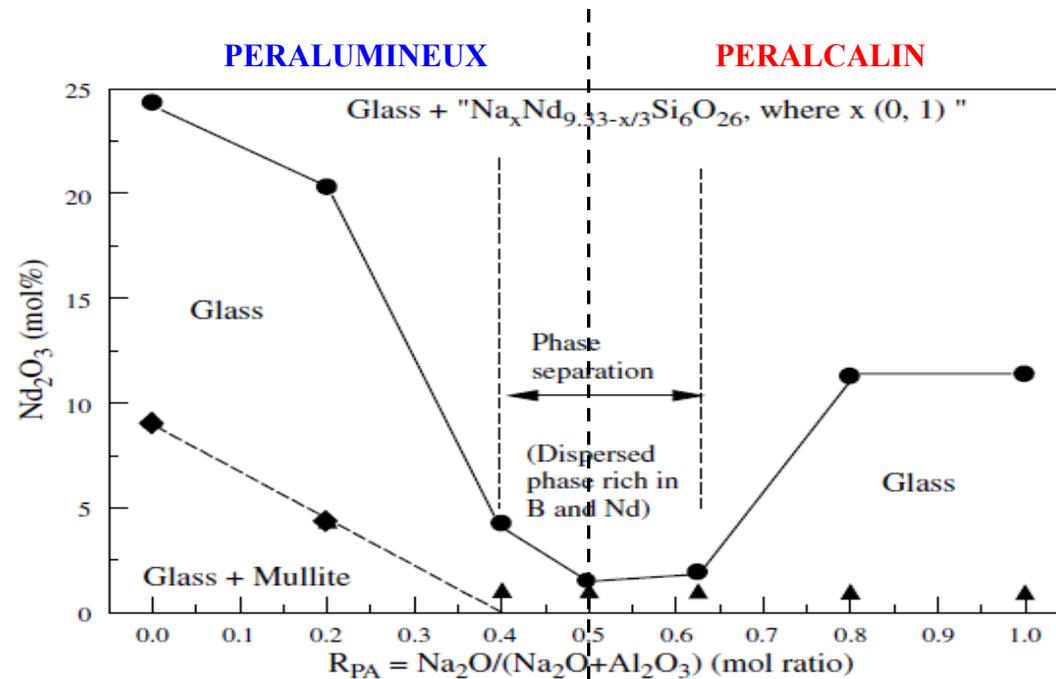
Lorsque  $[\text{Nd}_2\text{O}_3] \uparrow$ , tendance à la  
séparation de phase et cristallisation  
de  $\text{CaMoO}_4 \downarrow$

**Défaut de modificateurs de réseau  
par rapport à l'aluminium**

$$R_P = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]} \times 100 < 50\%$$

**Excès de compensateurs de charge  
par rapport à l'aluminium**

$$R_P = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]} \times 100 > 50\%$$



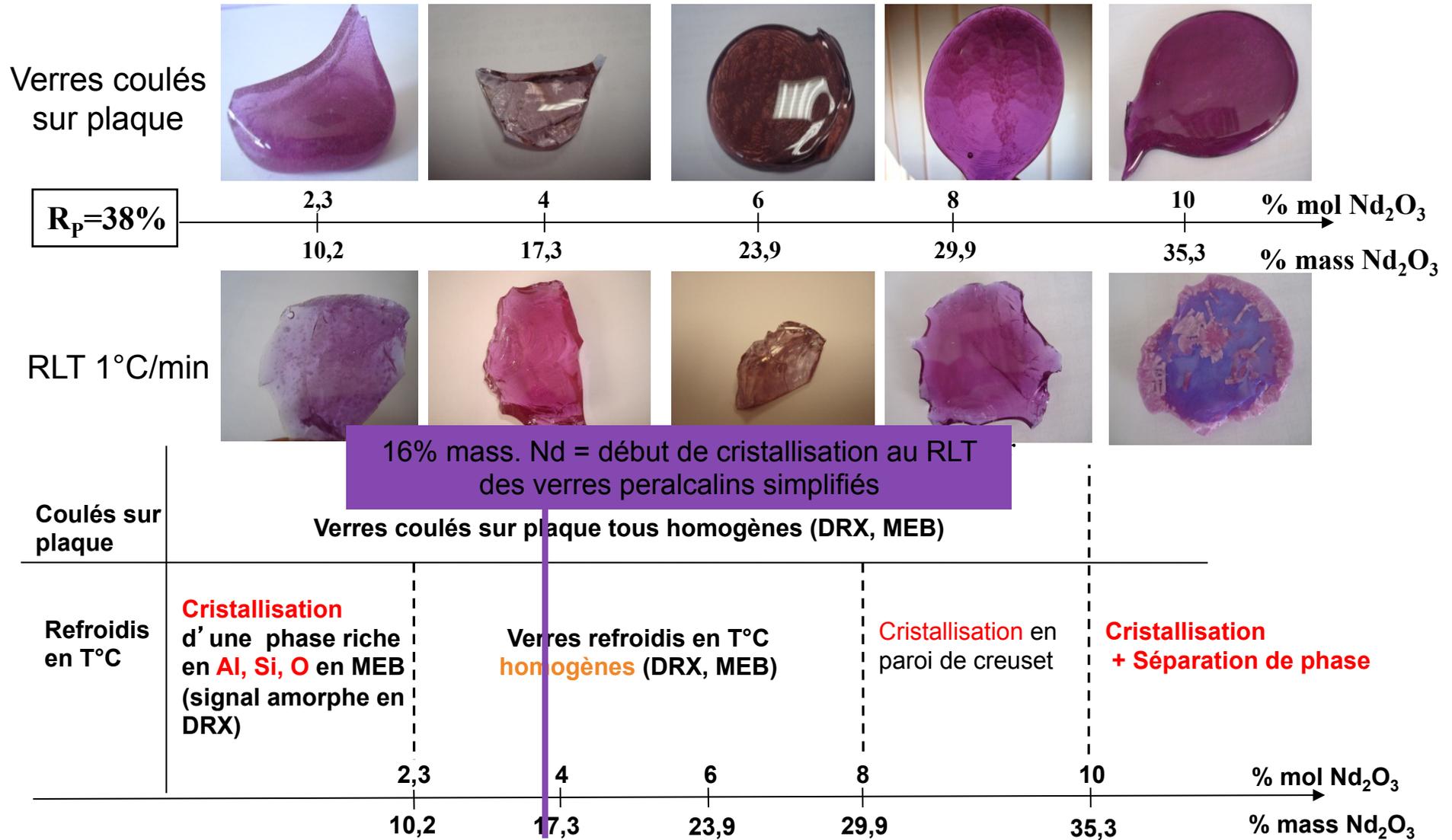
Etude de solubilité de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dans le système  $60\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(25-x)\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 25$ ,  $y = \text{limite de solubilité}$ ) en fonction du rapport  $R_P$ ,  $T = 1450 - 1500^\circ\text{C}$  <sup>(1)</sup>

| PAGE 29

<sup>(1)</sup> Li et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 349 (2004)

La solubilité de la TR semble augmenter fortement dans le domaine peralumineux

## Système simplifié $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Nd}_2\text{O}_3$



## EFFET DES TERRES RARES ET ACTINIDES SUR LA MICROSTRUCTURE DU VERRE - BILAN

→ Pour la formulation de verres de conditionnement, on cherche à optimiser les conditions exp. pour avoir un verre homogène dans la fonte et à l'issue du refroidissement du colis

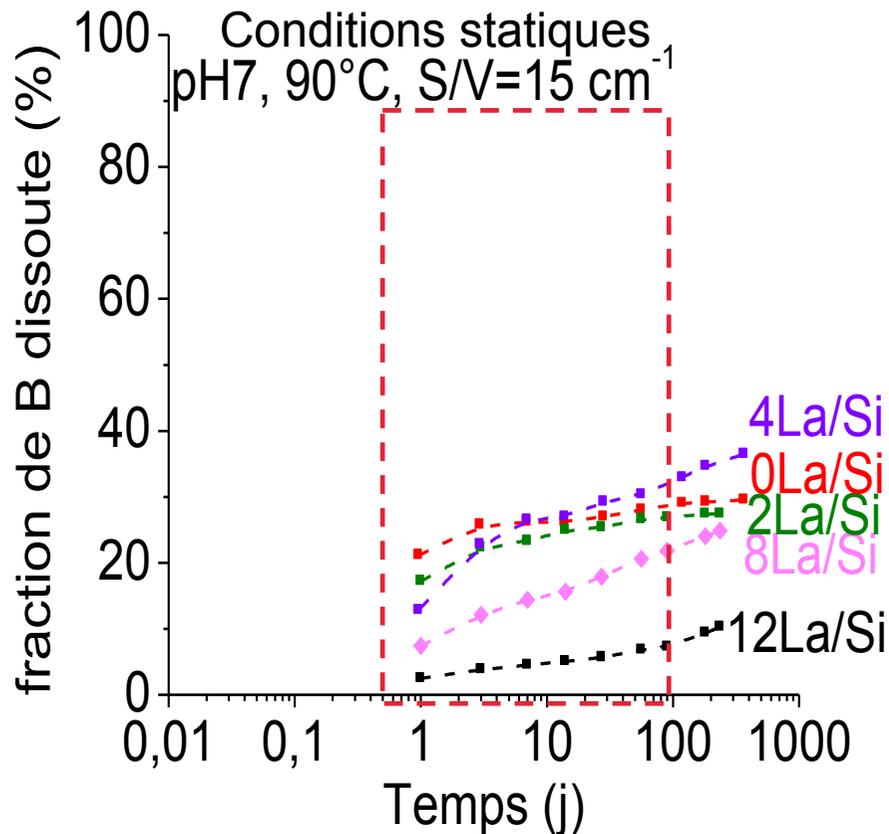
→ Sachant que la solubilité / tendance à la cristallisation de la TR dépend de :

- Sa nature → Imposée par la compo du déchet sauf si TR présente dans la fritte de verre
- La température d'élaboration
- Son état rédox
- Sa teneur → Privilégier La à Nd
- La composition du verre (Rp par exemple)

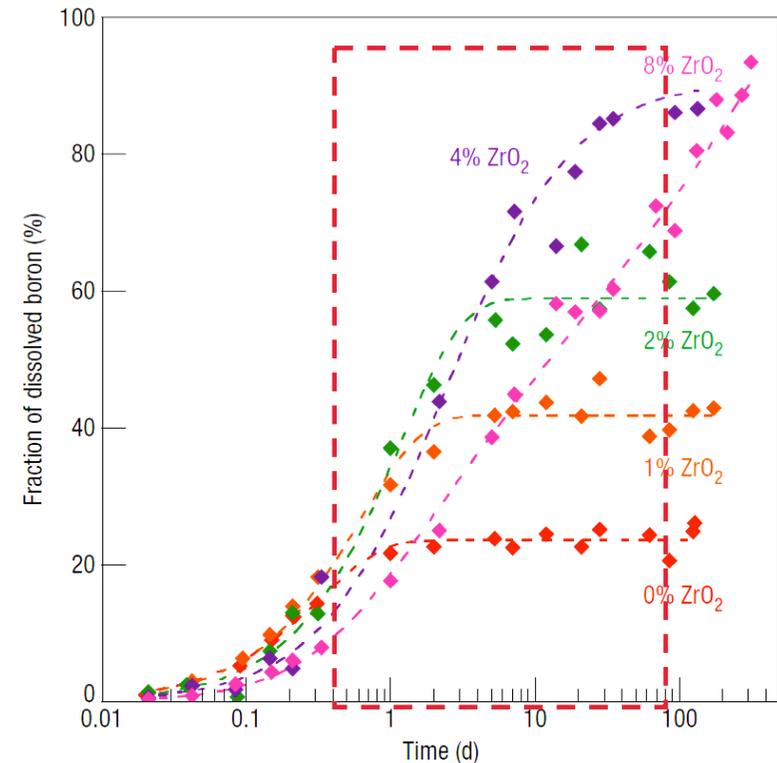
→ Jouer sur la compo du verre et la teneur en PFA (tout en respectant les autres critères : solubilité des autres éléments, comportement à long terme...)

**EFFET DES TERRES RARES ET  
ACTINIDES SUR LE COMPORTEMENT  
À LONG TERME DU VERRE  
(DURABILITÉ CHIMIQUE, RÉSISTANCE  
À L' AUTO-IRRADIATION)**

$x\text{La/Si} : (60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{La}_2\text{O}_3$



$x\text{Zr} : (60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{ZrO}_2$



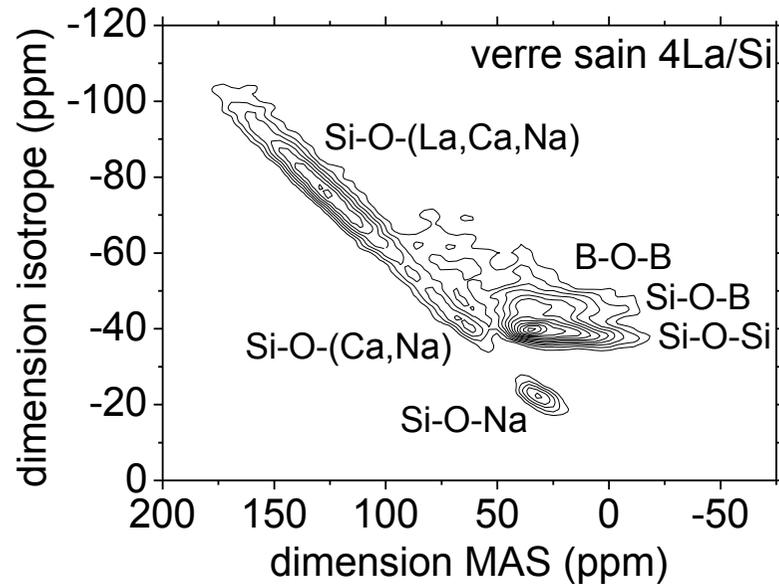
C. Cailleteau et al., *Nature Mat.*, 2008, 7, 978-983

→ Les terres rares dans les verres conduisent à des degrés d'altération par l'eau inférieurs à ceux obtenus en présence d'éléments dits durcisseurs comme le zirconium

# EFFET DES TR SUR LA DURABILITÉ CHIMIQUE

Études F. Angeli, E. Molières (LCLT)

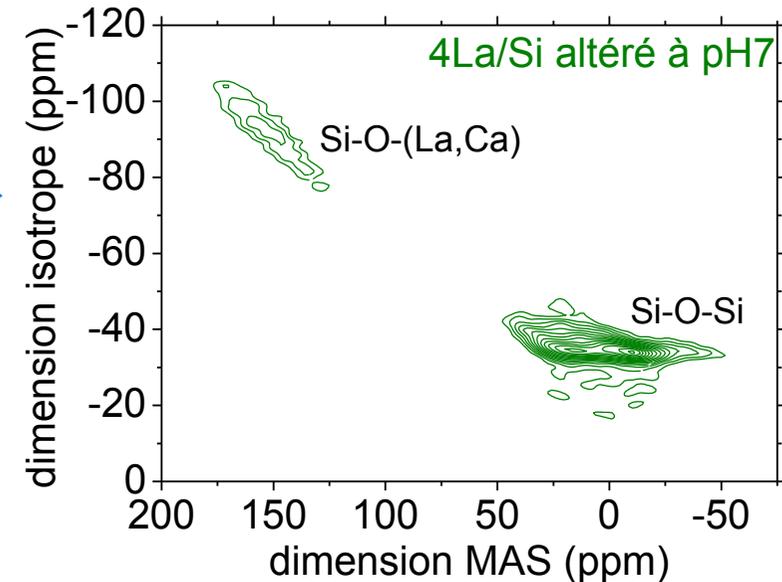
Verre sain enrichi en  $^{17}\text{O}$



Altération  
par l'eau



Verre NON enrichi altéré dans  $\text{H}_2^{17}\text{O}$

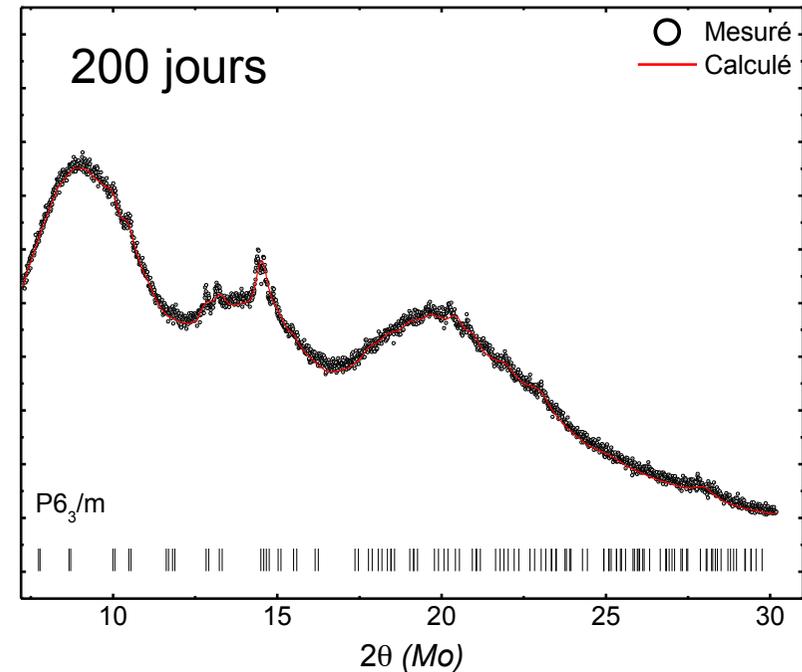
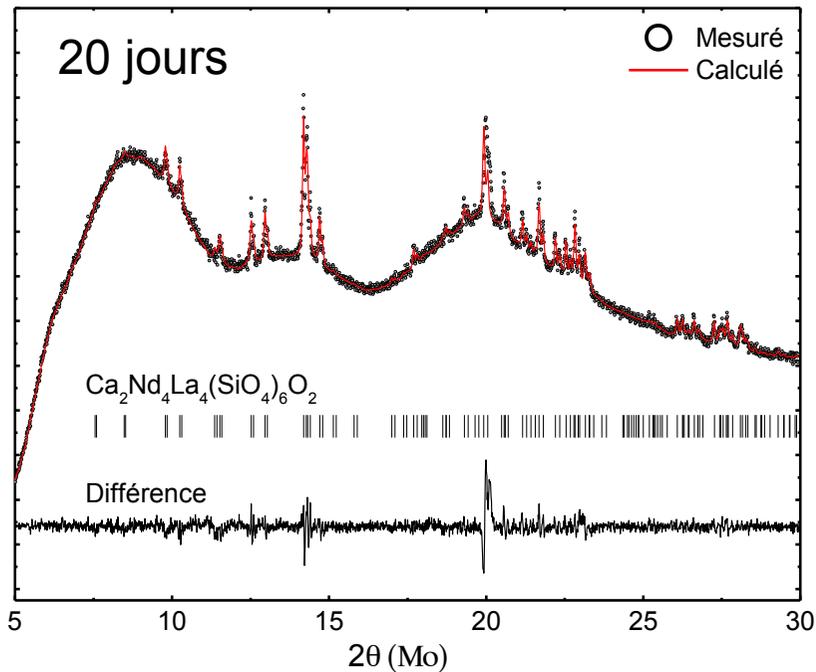


- ❑ Formation d'une couche d'altération passivante même pour les fortes teneurs en La
- ❑ Rétention de l'intégralité du lanthane dans des zones mixtes La, Ca

Verre peralcalin hétérogène (> LS)  
 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-AmO}_2$

## □ Diffraction des RX

mass. %	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{AmO}_2$	$\Sigma_{\text{La}_2\text{O}_3/\text{AmO}_2}$
A261 – théorique	8.16	13.67	21.83



Après 200 jours :

- Amorphisation en cours
- Pas de fissuration détectée à ce niveau de dose

☐ Dose alpha accumulée

AmO <sub>2</sub> (mass. %)	Dose accumulée (α.g <sup>-1</sup> )	
	200 jours	20 jours
Total 11.76 %	2.37 x 10 <sup>17</sup>	2.28 x 10 <sup>16</sup>
Matrice (8.46 %)	1.70 x 10 <sup>17</sup>	1.64 x 10 <sup>16</sup>
Apatites (50 %)	1.49 x 10 <sup>18</sup>	9.69 x 10 <sup>16</sup>

Risque de comportement différentiel sous irradiation :  
Fissuration suite à l'amorphisation de l'apatite

## BILAN – CONCLUSIONS : APPORT DES TERRES RARES

### Avantages

- $T_g \uparrow \rightarrow \uparrow$  PFA dans verre et  $P_{th}$  des colis  
 $\rightarrow$  à PFA fixe,  $\uparrow$  TR dans fritte de verre
- Apport à la solubilisation d'éléments de faible de solubilité (Mo)
- Apport à la durabilité chimique

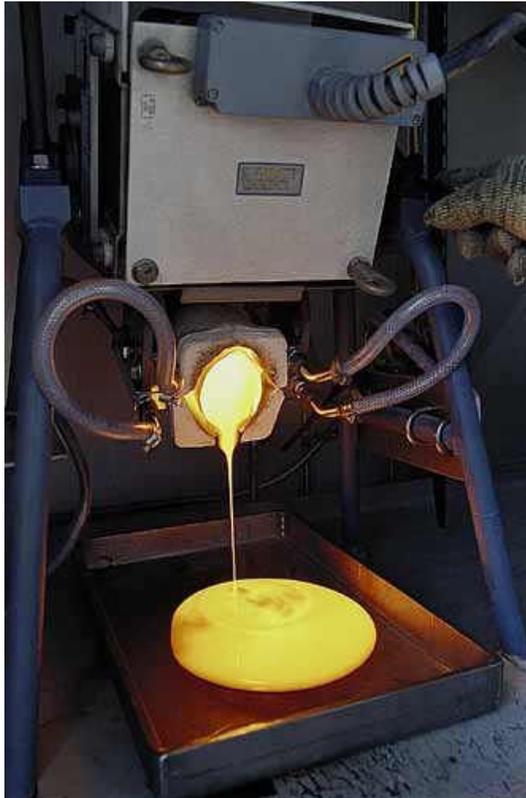
### Inconvénients

- Moussage du bain de verre  
 $\rightarrow$  Nécessité de contrôler le rédox du Cérium

### Inconvénient ? A étudier...

- Cristallisation d'apatites possible à haute teneur en TR (> LS ou au cours du RLT)
  - $\rightarrow$  Aujourd'hui, inconvénient ( $[TR]_{\text{apatite}}$  : 50% mass.)
  - $\rightarrow$  Nécessité d'optimiser  $[TR_2O_3]$  et compo de verre pour s'assurer de l'homogénéité des verres après RLT
- $\rightarrow$  Actions menées sur l'étude du CLT de vitrocrystallins (durabilité chimique, résistance à l'irradiation)

*Merci de votre attention!*



*Et merci à :*

- Tous les collaborateurs  
de ce travail*
- Toute l'équipe du LDMC*
- E. Brackx, S. Poissonnet*
- JL. Dussossoy, M. Magnin*
- V. Montouillout, N. Pellerin*
- D. Caurant, O. Majerus*



---

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex  
T. +33 (0)4 66 79 66 06 | F. +33 (0)4 66 79 18 80

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'Énergie Nucléaire  
DTCD  
SECM  
LDMC