Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

Une application des alliages métalliques : l'amalgame dentaire

par J.P. MICHEL(1) et M. PANIGHI (1 et 2) 1) École des Mines, Parc de Saurupt - 54042 Nancy Cedex 2) Faculté de Chirurgie Dentaire, B.P. 34 - 54012 Nancy Cedex

RÉSUMÉ

Les matériaux utilisés pour remplacer une partie du corps humain sont de plus en plus nombreux et de plus en plus performants. Cet article fait le point sur un des plus anciens d'entre eux, l'amalgame dentaire.

Il décrit les phénomènes chimiques et métallurgiques liés à la mise en oeuvre et les propriétés physiques de ce biomatériau.

Mots Clefs: MÉTAUX, ALLIAGES, AMALGAME, BIOMATÉ-RIAUX

1. INTRODUCTION

De nombreux matériaux sont utilisés pour remplacer de façon définitive une partie du corps humain, ce sont les biomatériaux. Les

métaux, alliages et polymères y occupent une place importante ; le tonnage est négligeable mais l'intérêt est évidemment très grand. Bien que leur usage croisse constamment, leur application restera limitée car la prothèse ne remplit souvent que la fonction mécanique de l'organe qu'elle remplace.

Nous nous proposons d'aborder un biomatériau particulier : l'amalgame dentaire. Il est d'usage répandu puisque presque chacun d'entre nous en possède au moins un exemplaire. Il a de plus une particularité : il doit être mis en forme directement sur le patient, dans sa phase plastique, au moment de son application.

L'obturation d'une cavité créée par une carie n'est pas une technique nouvelle. L'utilisation de l'alliage argent, étain, mercure, à cet effet, a été signalée la première fois dans la littérature, en Chine, en l'an 659. Mais c'est la réapparition de cette technique, avec l'alliage argent mercure en 1819 qui marque le début de son utilisation moderne et continue [1].

Dans un premier temps, l'empirisme a régi la préparation de l'alliage. La limaille d'argent, provenant le plus souvent d'une pièce de monnaie, était mélangée avec le mercure dans la paume d'une main ; le pouce de l'autre main servant à malaxer. A partir de 1895, une approche scientifique des phénomènes métallurgiques s'est développée et a permis de nombreux progrès.

Dans le chapitre suivant, nous recenserons les caractéristiques que doivent avoir les matériaux d'obturation dentaire. Ensuite nous ferons une approche progressive des amalgames, partant de l'alliage de base à deux constituants pour arriver aux alliages modernes à quatre ou cinq métaux. Puis nous décrirons leur mise en oeuvre, leurs propriétés physiques et chimiques. Enfin nous envisagerons les possibilités de remplacement par d'autres matériaux.

2. CAHIER DES CHARGES

Pour la longévité de l'organe dentaire un matériau d'obturation doit avoir les propriétés suivantes :

 être dur et tenace pour résister à la compression et à l'abrasion. Une dent supporte des charges élevées qui peuvent atteindre 570 N pour les molaires et 150 N pour les incisives,

- être biocompatible, c'est à dire ne pas induire de toxicité,
- se mettre en forme facilement, avec précision et sans chauffage pour épouser fidèlement la forme de la cavité et pouvoir être sculpté afin de reproduire la morphologie et la fonction de la dent,
- bien adhérer aux tissus dentaires, pour éliminer les fissures interfaciales.
- résister à la corrosion dans un environnement agressif, puisque le milieu salivaire présente, selon l'alimentation et l'hygiène bucco-dentaire, un pH variant de 7 à 3 environ.

3. LES AMALGAMES DENTAIRES

La solution retenue pour le problème posé est le plus souvent un mélange de plusieurs métaux. Le mercure est toujours un des constituants, d'où le nom d'amalgame, car c'est le seul métal liquide à la température ambiante. Cet état liquide permet un bon mélange, une réactivité plus grande, une bonne cohésion et malléabilité. Les alliages utilisés sont obtenus en mélangeant (ou en triturant, suivant la terminologie des praticiens), au moment de l'intervention, le mercure, d'une part et une poudre d'un alliage de trois métaux (argent, étain, cuivre) et parfois quatre (avec du zinc en plus) d'autre part. L'alliage initialement plastique à cause du mercure n'est pas dans un état stable. Il va évoluer vers un équilibre caractérisé par une ou plusieurs phases (plus ou moins dispersées) solides. L'état d'équilibre est donné par le diagramme de phases qui nous renseigne sur le nombre et la nature des phases en présence mais ne fournit aucune indication sur la cinétique d'apparition et la répartition de celles-ci. L'état d'équilibre de ces alliages est difficile à prévoir avec précision car il n'existe pas de diagrammes de phases disponibles dans le cas de quatre ou cinq constituants et parce que la composition exacte est gardée secrète par les fabricants. Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, il suffit, dans un premier temps, de considérer l'alliage binaire Hg-Ag [2] puis l'alliage ternaire Hg-Ag-Sn et enfin les modifications apportées par d'autres ajouts pour arriver au cas réel.

3.1. Alliage binaire Hg-Ag

La figure 1 montre le diagramme de phases de cet alliage. Il est relativement simple, comportant deux points péritectiques à 127 et 276° C et un eutectique à -39° C. Cet eutectique, très peu profond puisque seulement à 0.1° C en dessous du point de fusion du mercure,

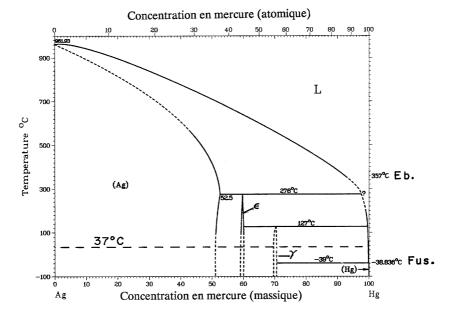


Figure 1 : Diagramme de phases argent-mercure [3] La notation (Ag) signifie qu'on est en présence d'une solution solide dont :

- l'argent est le constituant principal,
- la structure, les propriétés physiques et chimiques varient à partir de celles de l'argent en fonction de la concentration en mercure.

a lieu pour une concentration en mercure très faible, inférieure à 0,035 %; ceci explique que son tracé se confonde avec l'axe des ordonnées (dans tout cet article nous ne considérerons que des concentrations et des pourcentages massiques). Si on trace l'horizontale à 37°C, température de la cavité buccale, on remarque qu'à l'équilibre on est en présence de phases solides jusqu'à 70 % Hg et qu'au delà on a une phase solide et une phase liquide. La concentration en mercure de l'amalgame peut donc, a priori, varier entre 0 et 70 %. Parmi les phases possibles (Ag), qui est une solution solide de mercure dans l'argent, a des propriétés mécaniques proches de celles de l'argent, un peu améliorées par le mercure ; elle est donc trop molle. Les phases intermédiaires à domaine d'existence étroit, telles que ε et γ , sont par contre, en général dures, elles devront donc être présentes. La cinétique de réaction croît avec la proportion de métal liquide, en particulier grâce à la plus grande mobilité des atomes dans cette phase ; on choisira donc une concentration en mercure de 70 %. Dans ce cas, à l'équilibre, on aura une phase unique, γ . Il s'agit d'un composé, appelé défini car il n'accepte que de faibles écarts à la stoechiométrie. C'est une phase nouvelle avec une structure, des propriétés physiques et chimiques différentes des deux corps, argent et mercure, qui lui ont donné naissance. En particulier, il ne contient pas d'atomes de mercure libres, ceux-ci sont liés à l'argent en un composé inoffensif ce qui règle le problème de toxicité due au mercure. Il faut atteindre la température de 127° C pour voir apparaître les premières gouttes de mercure par fusion. C'est suffisamment élevé car on considère que l'absorption d'un café chaud amène la température de la surface de l'amalgame à une température proche de 50° C.

Concentration en étain (atomique) 961.93°C ลดด T. remperature OC 600 (Ag) 24.58 ζ 231,9681 200 10.19 (BSn) -(aSn) 10 20 80 100 Αg Sn Concentration en étain (massique)

Figure 2 : Diagramme de phases argent-étain [3].

3.2. Alliage ternaire Hg-Ag-Sn

Par rapport au cas précédent, l'argent est remplacé par un alliage Ag-Sn préalablement préparé par fusion. La composition est proche de 27 % Sn pour obtenir le composé défini Ag₃Sn, souvent appelé γ (figure 2). Celui-ci étant très fragile, il peut facilement être réduit en poudre. L'amalgame est obtenu en mélangeant cette poudre au mercure,

dans les proportions 50-50. Le point représentatif de l'état d'équilibre est donc situé au milieu du segment joignant Ag_3Sn au sommet Hg du triangle représentatif du diagramme ternaire (figure 3), il s'agit ici d'une coupe isotherme à 70°C du diagramme mais sa validité peut être étendue à 37°C. On a donc trois phases en présence β , γ_1 (qui est la phase γ du paragraphe précédent) et γ_2 ; suivant les auteurs γ_1 a pour formule : Ag_4Hg_5 , Ag_1Hg_15 , Ag_2Hg_3 ou Ag_5Hg_8 et γ_2 : Sn_6Hg , Sn_7Hg ou Sn_8Hg [4], [5].

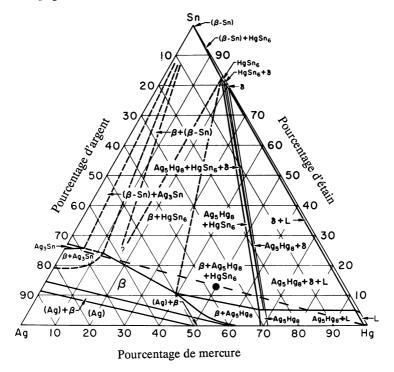


Figure 3 : Coupe isotherme (70°C) du diagramme ternaire Ag-Hg-Sn [4]
• est le point figuratif de l'alliage ternaire Ag₃Sn 50 % - Hg 50 %.
Il est situé au milieu du segment _ _ _ reliant ces deux phases.

En fait l'équilibre n'est pas atteint et la réaction peut être présentée sous la forme simplifiée [6] :

$$\gamma + Hg \Rightarrow \gamma \text{ (résiduel)} + \gamma_1 + \gamma_2$$
 (1)

une partie de γ ne réagissant pas et β étant inexistante.

Les couches externes des particules γ réagissent avec le mercure pour former des couches de γ_1 et γ_2 (figure 4a). Des flux antagonistes d'atomes circulent : Hg au travers de γ_2 et γ_1 , en particulier le long des joints de grains, (frontières entre deux cristaux), dans un sens, et Ag et Sn dans l'autre (figure 4b). La cinétique de formation des phases fait encore l'objet de recherches par des techniques aussi fines que la spectrométrie Mössbauer [9]. La structure cristallographique et la dureté des phases finales sont rassemblées au Tableau I. On remarque que γ_2 est particulièrement molle si bien que les propriétés mécaniques de l'amalgame dépendent de la quantité de cette phase. γ_2 est également la plus corrodable, on cherchera donc à l'éliminer.

Phase	γ	γ_1	γ_2	
Formule chimique [4], [5]	Ag ₃ SN	$\begin{array}{c} {\rm Ag_4Hg_5} \\ {\rm Ag_{11}Hg_{15}} \\ {\rm Ag_2Hg_3} \\ {\rm Ag_5Hg_8} \end{array}$	Sn ₆ Hg Sn ₇ Hg Sn ₈ Hg	
Structure [6]	rhomboédrique	cubique centrée	hexagonale	
Dureté VICKERS [6]	230-270		15	

Tableau I : Caractéristiques des phases solides de la réaction (1).

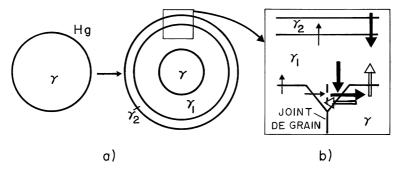


Figure 4 : Mécanisme de réaction entre Ag_3Sn et Hg (schématique). D'après [7] et [8] a) formation des couches de phases γ_1 et γ_2

b) diffusion des différentes espèces atomiques ⇒: Ag, ⇒ : Hg, → : Sn

3.3. Alliages utilisés

Dans la pratique clinique, on utilise trois types d'amalgames dont nous ne décrirons ci-dessous que la partie solide qui sera triturée avec le mercure :

- a) des almagames dits **conventionnels**, constitués de copeaux et/ou de particules sphériques issues du lingot par broyage ou pulvérisation et qui contiennent 66 à 73 % Ag, 25 à 29 % Sn, 1 à 5,5 % Cu, 0 à 29 % Zn et 0 à 3 % Hg (certaines poudres d'alliage sont pré-amalgamées).
- b) des amalgames dits à **phases dispersées**, formés d'une manière générale, par un mélange comprenant :
- 2 parties d'alliage en copeaux Ag-Sn(-Zn),
- 1 partie d'eutectique Ag-Cu (72 % Ag et 28 % Cu environ).

Cette augmentation de la teneur en cuivre entraine : (i) la quasi élimination de la phase éminemment corrodable γ_2 , en favorisant la formation de la phase η ': Cu_6Sn_5 par la réaction du cuivre, dissout dans la phase γ ou β , avec l'étain :

$$6 Cu + 5 Sn \Rightarrow Cu_6 Sn_5$$
 (2)

aussi bien que par combinaison de Cu₃Sn avec l'étain [10],

$$2 Cu3Sn + 3 Sn \Rightarrow Cu6Sn5$$
 (3)

- (ii) l'augmentation de la résistance de l'alliage amalgamé et la diminution de son fluage.
- c) des amalgames dits ternaires à haute teneur en cuivre, composés d'argent, d'étain et de cuivre qui ont constitué le lingot par une fusion simultanée et qui sont commercialisés sous forme de particules sphériques dont chaque microbille contient, d'une manière uniforme, les trois métaux. La teneur en cuivre de ces alliages est comprise entre 13 et 30 %.

La particularité de ces amalgames est d'éliminer totalement la phase γ_2 . Les microcristaux de la phase η ', Cu_6Sn_5 , se trouvent incorporés dans la matrice de la phase γ_1 et certains peuvent exister sous forme de mailles entourant les particules γ_1 .

L'incorporation de zinc dans la poudre d'alliage demeure contestée. Son défaut principal est d'opérer une expansion secondaire générant des pressions pouvant atteindre 10 MPa si l'amalgame est touché par l'humidité lors de sa phase plastique. Son rôle prédominant se situe au

niveau de la manufacture, car son pouvoir désoxydant aide à la fonte des métaux composant l'alliage.

L'adjonction de fluor, sous forme de NaF, n'a jamais fait l'unanimité car les résultats n'ont pas été suivis d'effet, pour l'activité anti-carieuse escomptée [11].

4. MISE EN ŒUVRE

L'absence totale d'adhésivité de l'amalgame aux tissus dentaires et les variations volumétriques pendant sa prise sont déterminantes pour le choix de l'alliage et sa manipulation clinique.

4.1. Variations volumétriques

Le mélange mercure-poudre d'alliage est trituré mécaniquement pendant une dizaine de secondes. La trituration mécanique, en éliminant le facteur humain, assure une préparation rationnelle et standardisée. Son but est de préparer une pâte d'amalgame avec une plasticité judicieuse permettant une introduction et une condensation (frittage) aisées dans la préparation cavitaire. Le deuxième effet de cette trituration est d'activer l'imprégnation et l'amalgamation des particules d'alliage par le mercure en éliminant le film d'oxyde qui se forme inévitablement à la surface des particules. On se rend compte ici que la granulométrie de la poudre est importante. Plus les particules sont fines, plus la surface en contact avec le mercure sera grande et plus rapide sera la prise. D'une manière habituelle, le diamètre des particules varie de 35 à 100 μm .

La réaction chimique entre les divers composants de l'alliage et le mercure débouche vers la cristallisation, phase de durcissement donnant naissance à des phases cristallines complexes.

L'amalgame subit d'abord une contraction de prise pendant trente minutes environ, atteignant 5 à 6 μ m/cm. Ce rétreint correspond à la première phase de l'amalgamation. Puis commence une dilatation sur 5 à 8 heures qui se termine, vers la fin de cette phase, par une contraction plus faible que la première, de l'ordre de 1 μ m/cm. Cette dernière rétraction correspond à la diffusion du mercure résiduel dans les particules $\gamma(Ag_3Sn)$ non transformées.

La composition de l'alliage est d'une grande importance dans les changements de volume, car les métaux composant l'alliage ont parfois des influences contradictoires (tableau II). Le fluage est une déformation visqueuse et lente croissant avec les forces et leur temps d'application. C'est un phénomène inévitable et nuisible qu'on cherche à rendre minimal.

	Résistance mécanique	Fluage	Expansion de prise
Ag	*	¥	Ж
Sn	*	×	*
Cu	*	*	7

Tableau II : Rôle des différents métaux sur le comportement de l'amalgame dentaire. Une flèche ascendante indique une augmentation du phénomène, par exemple l'étain augmente le fluage, il a donc de ce point de vue un effet nuisible.

La nature de l'alliage influence la prise de l'amalgame, dans le sens où plus la surface de contact est importante, plus la rétraction initiale est grande. Les particules sphériques de petit diamètre favorisent donc la rétraction.

Secondairement, la durée de trituration, tout comme un excès de vitesse de malaxage contribuent à l'augmentation du rétreint initial.

4.2. Manipulation clinique

L'absence d'adhérence de l'amalgame à la dent impose aux préparations cavitaires une géométrie spéciale. La cavité pour amalgame doit être rétentive dans les trois dimensions de l'espace, afin que le matériau ne puisse être extrait après solidification. La disparition, par le phénomène carieux ou par la taille cavitaire, de paroi périphérique rend indispensable l'utilisation d'une bande matrice autour de la dent. Cette matrice permet la reconstitution d'une anatomie normale et elle doit être résistante (pour supporter le frittage de l'amalgame) tout en présentant une épaisseur faible de 20 à 50 µm (pour laisser un point de contact suffisant de l'amalgame contre la dent adjacente).

L'instrumentation utilisée doit permettre une adaptation adéquate du matériau aux parois dentaires, une condensation compacte sans porosité et une réduction maximale du mercure résiduel. De manière intentionnelle la cavité est surobturée pour permettre le dégrossissage et la sculpture de l'amalgame pendant sa phase plastique, qui dure environ huit minutes. Le but final est de reproduire la morphologie correcte des cuspides en creusant les sillons et les fossettes au bon endroit de la face occlusale. L'anatomie restaurée permet un engrènement des dents mandibulaires aux dents maxillaires, aussi bien du point de vue statique (dents serrées) que dynamique (mouvements masticatoires).

Le polissage de la surface de l'obturation est effectuée dans une séance ultérieure, après prise complète du matériau. L'objectif du polissage est de passiver la surface de l'amalgame pour éviter les phénomènes galvaniques et diminuer les possibilités d'accrochage de la plaque bactérienne, point de départ de la quasi totalité des phénomènes pathologiques buccaux.

5. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'obturation d'une carie par un amalgame introduit dans la dent un matériau de propriétés physiques et chimiques différentes. On peut remarquer que la dent n'était pas initialement un matériau homogène ; l'émail, la dentine, elle-même composite, ont des caractéristiques différentes. Nous avons repris au tableau III quelques propriétés mécaniques : module d'Young, résistances à la compression et à la traction, dureté Knoop et une propriété thermique : coefficient de dilatation linéaire, de l'émail, de la dentine, de deux amalgames, un conventionnel et un à haute teneur en cuivre ainsi que d'un composite à matrice polymérique, matériau présenté ultérieurement.

On remarque que les propriétés mécaniques des amalgames, particulièrement celui riche en cuivre, sont supérieures à celles du composite et souvent intermédiaires entre celles de la dentine et de l'émail ; ce dernier étant le plus dur et le plus rigide de tous ces matériaux.

	Émail	Dentine	Amalgame conventionnel	Amalgame à haute teneur en cuivre	Composite
Module d'Young (GPa)	82	18	21	33,8	8-16
Résistance à la compression (MPa)	361-967	232-248	320	630	210-290
Résistance à la traction (MPa)	8,3-10,3	52	54-56	48	35-55
Dureté Knoop	343	68	50-90		30-55
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})	5,5	11	22		22-70

Tableau III : Propriétés physiques de matériaux constitutifs de la dent et de matériaux de substitution. D'après [12], [13] et [14].

Le coefficient de dilatation thermique de l'amalgame est le double de celui de la dentine. Ainsi un amalgame de 5 mm de côté se dilate de 2,5 µm de plus que la dent entre la glace et le café (de 9°C à 50°C). On remarque la différence des coefficients de l'émail et de la dentine qui conduit à une sensibilité de la dent aux chocs thermiques.

La corrosion des alliages dentaires a été abordée dans ce bulletin [15]. Nous rappellerons seulement que la présence de deux matériaux métalliques différents, baignés par l'électrolyte que constitue la salive, forment une pile. La figure 5 montre deux dents voisines ; celle de gauche est restaurée par un amalgame et celle de droite par un alliage à base d'or. L'alliage précieux est dans ce cas le pôle positif. Un courant I circule à travers la salive (S) et les fluides extracellulaires (E) [14]:

$$I = \frac{V}{R_E + R_S + R_C}$$

où V est la f.e.m. de la pile.

 $R_{\rm E}$, $R_{\rm S}$ et $R_{\rm C}$ sont les résistances respectives du fluide extracellulaire, de la salive et des contacts entre milieux.

 R_E est habituellement comprise entre 10^4 et 10^6 Ω , R_S est considéré comme faible et R_C dépend des produits de corrosion formés. On a dans ce cas de faibles densités de courant, de 1 à 10 nA.cm⁻².

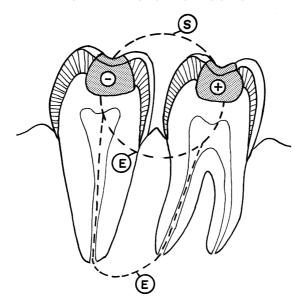


Figure 5 : Représentation schématique de la pile créée par deux alliages différents : un amalgame sur la dent de gauche (pôle –) et une incrustation coulée en alliage précieux sur celle de droite (pôle +). Les chemins de passage du courant, à travers la salive (S) et les fluides extracellulaires (E) sont représentés en pointillés.

Les courants sont plus importants quand il y a court-circuit entre les deux masses métalliques. Ce contact peut être :

- soit intermittent, entre une dent maxillaire et une dent mandibulaire, lorsqu'elles sont en occlusion (plus particulièrement en avalant la salive, acte effectué environ 1500 fois par 24 heures, alors que pendant la mastication les contacts interdentaires sont très brefs et ne durent que quelques secondes pour tout un repas),
- soit continuel, lorsque les restaurations de deux dents adjacentes se touchent par leur point de contact.

Au moment du contact, l'intensité du courant peut atteindre $10~\mu A$, puis décroît rapidement avec le temps.

La passivation de la surface métallique diminue ou empêche ces échanges ioniques. Elle est obtenue artificiellement par un polissage et un lustrage soigneux de l'obturation. Elle se crée également de manière naturelle par le phénomène de ternissure qui forme des oxydes métalliques à la surface du matériau.

6. MATÉRIAUX DE SUBSTITUTION

Des études ont été et sont encore faites, soit pour remplacer le mercure ou utiliser d'autres poudres métalliques, soit pour changer complètement de type de matériau au profit de composites à base de polymères.

6.1. Substituts du mercure

Le mercure est le seul métal liquide à la température ambiante. Le gallium, qui fond à 29°C pourrait sans grande difficulté lui être substitué ; ou mieux l'alliage eutectique 89 % Ga - 11 % In dont le point de fusion est 20°C. Les recherches sur les alliages Ga-Cu-Sn et Ga-Pd ont montré qu'ils avaient des propriétés intéressantes mais ils n'ont pas été commercialisés [6]. La raison en est peut être le prix du gallium, 40,00 F le gramme nettement supérieur à celui du mercure : 0,50 F/g.

6.2. Autres possibilités de poudre

Les amalgames réalisés avec une poudre composée uniquement de cuivre ne sont plus d'actualité; leurs propriétés physico-chimiques sont en tous points inférieures aux amalgames d'argent. Par ailleurs, des essais d'utiliser partiellement de l'or ou de l'indium ont été également abandonnés. Les métaux précieux n'améliorent pas les performances de manière considérable, en tout cas pas en rapport avec l'augmentation de prix qu'ils occasionnent.

6.3. Composites à matrice polymérique

Des composites obtenus en renforçant des résines polymériques (polyméthacrylates complexes) par des particules minérales dures (quartz, verre, céramique,...) sont utilisés pour l'obturation des cavités dentaires. Réservés initialement pour les dents antérieures pour raisons esthétiques, on les emploie maintenant pour les dents postérieures. Récemment sont apparues des colles amélo-dentinaires, destinées à adapter plus intimement les matériaux composites aux tissus dentaires.

L'activation de polymérisation se réalise selon deux procédés. Soit elle s'effectue de manière chimique par le mélange de deux pâtes dont l'une contient l'activateur. Soit elle s'effectue sous l'effet des photons émis par une lumière bleutée de 450 à 470 nm de longueur d'onde environ, sur une pâte unique contenant l'activateur photo-sensible.

Ces matériaux ont l'avantage d'être teintés suivant un grand nombre de nuances, ce qui leur permet de rivaliser avec la teinte naturelle de la dent.

Leurs principaux inconvénients sont : des propriétés mécaniques moyennes (tableau III) et une contraction de prise importante, comprise entre 1,8 et 4 %, entrainant le risque de décoller le matériau de la paroi dentaire. Néanmoins, grâce à leurs propriétés esthétiques, ces mêmes composites tendent vers une utilisation intensive, même dans les cavités de molaires, là où les forces de mastication sont les plus grandes

Une étude complète de ces composites nécessiterait un développement complémentaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.M. WATERSTRAT•

 Journal of Metals, 42, 1990, p. 8.
- [2] W. KURZ, J.P. MERCIER, G. ZAMBELLI "Introduction à la science des matériaux" (1987), Presses polytechniques romandes, p. 180.
- [3] T.B. MASSALKI
 "Binary alloys. Phase diagrams" (1986), American Society for Metals.
- [4] G.H. SISTARE Metal Handbook, 8^{ème} édition, Vol. 8, "Metallography, Structures and Phase Diagrams" 1973. ASM, p. 381.
- [5] M.M.A. VRIJHOEF"Dental Amalgam. An Exploration Study". (1973) Thesis, Nijmegen.
- [6] J.F. BATES, A.G. KNAPTON International Metals Review, 22, 1977, p. 39.
- [7] J. BLANC-BENON, D. TREHEUX L'information dentaire, 43, 1979, p. 3899.
- [8] D. TREHEUX, P. GUIRALDENQ, J. BLANC-BENON "Odontologie conservatrice", tome 2 (1975), MALOINE éditeur, p. 47.
- [9] J.M. DUBOIS, G. LE CAER, B. BERNARD, J.G. DUMAGNY, F. DUPONT Acta Metallurgica, 29, 1981, p. 1159.

- [10] M.M.A. VRIJHOEF, F.C.M. DRIESSEN Journal of Dental Research, 52, 1974, p. 841.
- [11] J. BLANC-BENON, D. TREHEUX, A. DABERT Amalgames dentaires (1987). Encyclopédie médico-chirurgicale, Odontologie (PARIS) 23065 M10.
- [12] G. BURDAIRON"Abrégé des biomatériaux dentaires" (1990) MASSON p. 182.
- [13] E.A. MONROE Journal of Educational Modules for Materials Science and Engineering, 3, 1981, p. 655.
- [14] H.J. MUELLER
 Metal Handbook, 9^{ème} édition, Vol. 13 "Corrosion", 1987, ASM
 International, p. 1336.
- [15] P. COLON, A. MASSON, B. PARA MORICE, J. THIBAULT Bulletin de l'Union des Physiciens, 728, 1990, p. 1177.