

인산염시멘트의 경화반응 연구

박 춘 근

(쌍용중앙연구소)

1. 서론

치과용 시멘트로서 가장 일반적으로 사용되고 있는 재료는 인산염 시멘트이며 이중 Zinc phosphate(아연 인산염)시멘트가 단시간 내에 높은 강도를 발현하고, 화학물질에 대한 저항성이 높고, 열에 대한 충격 저항성이 높기 때문에 치아의 crown 및 풍치의 cavity의 충전재 등으로 제일 많이 사용되어 진다.

Zinc phosphate시멘트는 시멘트 분말로서 Zinc oxide와 응결조절제로 첨가된 Magnesium oxide분말로 구성되며 경화 액체로서 인산 용액이 사용되어 진다.⁽¹⁾

따라서 Zinc phosphate시멘트는 산 및 알칼리의 양쪽성 특성을 지닌 Zinc oxide가 알칼리로, 인산 용액이 산으로 작용되어 Zinc phosphate 시멘트의 경화반응은 기본적으로 산·알칼리 반응으로서 중화반응시 많은 발열량을 방출한다.

본 연구에서는 Zinc phosphate 시멘트가 인산용액, 농도 및 완충용액 특성에 따라 경화하는 특성과 그 생성물 구조를 연구하였으며, 아울러 시멘트 분말의 주구성 광물인 Zinc oxide의 활성도에 따른 특성도 연구 하였다.

2. 실험

2.1 사용재료

1) 시멘트 분말

ZnO와 MgO(美, Johnson Matthey Co., ACS 등급) 분말을 인산염 용액과의 반응성을 조절하기 위하여 950~1,350°C 에서 6시간 동안 열처리를 하여 attrition mill 을 사용, 평균입경 5 μ m로 분쇄하여 시멘트 경화반응 연구에 사용하였다.

2) 경화용액

Orthophosphoric acid의 비완충 용액과 여기에 Al 또는 Zn을 함유하는 완충용액 2 종류의 용액을 시멘트 경화용액으로 사용하였다.

시멘트 경화용액 제조는 85% Orthophosphoric acid (Johnson Matthey Co., ACS 등급)에 deionized water를 사용하여 Table 1에서와 같은 조성을 갖도록

Table 1. Chemical composition of dental zinc phosphate cement-forming liquids synthesized for the current study

Symbol or No	Chemical Composition(wt.%)				Comments
	H ₃ PO ₄	Al	Zn	H ₂ O	
H55	55.0	0	0	45.0	Non-buffer solutions
H65	65.0	0	0	35.0	
1	55.0	0	0	45.0	Buffer solutions
2	55.0	1.5	4.0	39.5	
3	55.0	3.0	8.0	34.0	
4	60.0	0	4.0	36.0	
5	60.0	1.5	8.0	31.5	
6	60.0	3.0	0	37.0	
7	65.0	0	8.0	27.0	
8	65.0	1.5	0	33.5	
9	65.0	3.0	4.0	28.0	

회석 시켰다. 완충용액은 알루미늄 및 아연금속 (Johnson Matthey Co., ACS 등급)을 소정의 orthophosphoric acid 용액에서 완전히 용해시켜 제조하였다.

2.2 시편제조 및 특성평가

1) 혼합 및 양생

시편 제조를 위하여 시멘트 분말과 경화용액을 유리 평판위에서 스테인레스 금속으로 만든 주걱을 사용하여 손으로 혼합하였다. 혼합방법은 ADA specification 8 (American Dental Association)의 혼합규정에 따라 시멘트 분말을 유리 평판위에서 Table 2와 같이 6 등분으로 나누고, 혼합이 용이하도록 바로 옆에 소정의 경화용액을 놓은 다음, 차례대로 정해진 시간에 정해진 혼합순서대로 혼합하였다.

시멘트 분말과 경화용액의 혼합체는 상대습도 90%, 온도 38℃로 고정된 양생함에서 양생시켰으며, 강도 측정용 시편은 1일동안 양생시켰다.

Table 2. Mixing method of ADA spec. 8

Amount of cement	1/16	1/16	1/8	1/4	1/4	1/4
Mixing time (Second)	10	10	10	15	15	30

2) 응결

응결시간 측정은 Vicat의 종결 측정용 바늘을 사용하여 Zinc phosphate 시멘트 페이스트의 응결시간을 측정하였다. 응결측정용 몰드는 $\phi 9.5\text{mm} \times$ 높이 4.8mm의 plastic cylinder 몰드를 사용하였으며, 시멘트 분말과 경화용액 혼합후 3분 이후부터 측정하였다.

3) 압축강도

압축강도 측정용 몰드는 $\phi 6\text{mm} \times$ 높이 12mm의 plastic 몰드를 사용하였으며 C-clamp를 사용하여 윗면과 아랫면에서 압력을 주어 몰딩하였으며, 시멘트 분말과 경화용액 혼합후 3분 이후부터 상대습도 90%, 온도 38℃의 양생함에서 1일간 양생후 압축강도를 측정하였다.

기타 Zinc phosphate 시멘트 경화체의 특성 평가는 pH를 solid/liquid 비가 2.0g/ml로 하여 측정하였

으며, 경화체의 미세구조 평가를 위하여 XRD 를 행하였다.

3. 실험결과

3.1 XRD 분석결과

출발물질인 ZnO와 MgO를 각각 1,150℃에서 6시간 동안 열처리하여 여러종류의 경화용액과 반응시켜 생성물을 XRD 분석하여 그 결과들을 Table 3과 Table 4에 나타내었다. H 55와 H 65는 용액중 H₃PO₄ 농도가 각각 55wt.%와 65wt.%인 용액이며, No.3와 No.9는 Table 1에서 나타낸 Al과 Zn를 함유한 완충용액이다. 시멘트 분말은 비완충용액보다 완충용액에서 서서히 반응한다.

경화 용액량이 많은 경우(Solid/liquid=4.0g/ml) Al과 Zn을 함유한 완충용액에서는 혼합후 10분이 지나도 경화가 일어나지 않고 경화체중에서도 비정질상이 존재하는 것이 확인된다. ZnO에 대해서는 완충용액과 혼합시 주결정 수화물인 Hopeite [Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O]

Table3. Results of X-ray diffraction analysis for ZnO which is sintered at 1,150℃ for 6hours, and then mixed with different cement-forming liquids at solid/liquid:4.0g/ml. The cement-forming liquids are non-buffer solutions(H55 and H65) and buffer solutions(No.3 and No.9)

sol'n	Phases	10min	2hrs	5hrs	1d	3ds	7ds
H 55	Major	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc
		Hp	Hp	Hp	Hp	Hp	Hp
	Minor	-	-	-	-	-	-
No. 3	Major	#	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc
	Minor	#	Am	Am	Am	Am	Am
H 65	Major	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc
		Hp	Hp	Hp	Hp	Hp	Hp
	Minor		ZPH	ZPH	ZPH	ZPH	ZPH
	Major	ZPH	-	-	-	-	-
No. 9	Minor	#	Zc	Zc	Zc	Zc	Zc
		#	Am	Am	Am	Am	Am

: Not set in No. 3 and No.9, Zc : Zincite
Hp : Hopeite, Am : Amorphous, ZPH : Zn₂P₂O₇ · 3H₂O

Table 4. Results of X-ray diffraction analysis for MgO which was sintered at 1,150°C for 6 hours in different cement-forming liquids at solid/liquid :4.0g/ml. The cement forming liquids are non-buffer solution (H65) and buffer solution(No.9).

sol'n	Phases	10min	2hrs	5hrs	1d	3ds
H 65	Major	Pe	Pe	Pe	Pe	Pe
	Minor	U	U	U	U	U
No. 9	Major	#	Pe	Pe	Pe	Pe
	Minor	#	Am	Am	Am	Am

U : unidentified, # : Not set in No. 9

Pe : Periclase, Am : Amorphous

이며, 이 수화물은 1일 경화체에서 부터 나타나는 것이 확인되었다.

완충용액 중에서도 H_3PO_4 의 농도가 높은 경우에는 7일 양생 경화체에서도 단지 비정질상만 확인될 뿐 결정 수화물은 생성되지 않았다.

비완충용액에서는 결정상인 Hopeite가 용액중 H_3PO_4 농도에 관계없이 주결정 수화물로 확인되었으며, 고농도의 H_3PO_4 용액에서는 Zinc phosphate 수화물 [$Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$]의 생성이 확인되었다.

MgO에 대해서는 No.9 완충용액에서는 미반응 Periclase와 비정질 Magnesium phosphate 수화물이 확인되며, 동일 H_3PO_4 농도 65%의 비완충용액에서는 미반응 Periclase와 Magnesium phosphate 수화물로 보이는 미확인 결정상의 생성이 확인되었다.

3.2 pH 측정결과

시멘트 분말과 경화용액을 혼합하면 경화 용액중에 존재하는 H_3PO_4 때문에 시멘트 paste는 초기 수화재령에서 매우 높은 산도(낮은 pH값)를 나타낸다.

Zinc phosphate 시멘트의 경화반응은 산과 알칼리 반응이 기본반응이기 때문에 시멘트 paste의 pH 변화와 시멘트 분말의 활성도와 매우 밀접한 관계가 있다. 따라서 본 실험에서는 solid/liquid비를 2.0g/ml로 시멘트 paste를 제조하여 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

pH측정결과 시멘트 paste의 pH 값은 수화직후 ZnO 분말의 활성도에 따라 다르지만 3~3.5 값을 가지며, 시간이 경과됨에 따라 빠르게 증가하다가 궁극적으로는 중성화 값을 나타내게 된다. ZnO를 열처리

하여 활성도를 조절한 시료의 실험결과, 낮은 온도에서 열처리한 ZnO는 초기에 빠른 시간내(15분)에 pH 값이 5.5까지 급격히 증가한 후 서서히 나머지 산과 반응을 하는 것을 알 수 있다. 고온에서 열처리한 ZnO는 초기의 짧은 시간내에 활발히 반응 후 매우 서서히 반응하기 때문에 서서히 pH값이 상승되는 경향을 나타내며 이는 고온 처리가 ZnO의 반응 비표면적을 낮추기 때문에 그 활성도가 낮아짐을 의미한다.

3.3 응결 및 압축강도 측정결과

Table 5에 1,150°C에서 6시간 동안 열처리한 ZnO 분말을 여러 종류의 인산용액을 사용하여 (solid/liquid :2.5g/ml) 응결 및 압축강도 발현 특성을 측정된 결과를 나타내었다.

경화용액이 Zinc phosphate 시멘트 특성발현에 큰 영향을 미치고 있다. 알루미늄과 아연 금속이 함유되지 않은 경화용액은 ZnO와 매우 빠르게 반응하면서 발열량이 많다. 이 반응열은 경화용액과 ZnO분말과의 수화반응을 가속시켜, 경화용액과 시멘트 분말을 혼합하는 도중에 시멘트 분말과 접촉하는 부위에서 부분적으로 수화반응이 일어나 균질한 경화체 제조가 어렵다. 따라서 양생중 경화체가 부스러지는 경향이 있어 압축강도 측정이 불가능하다. 경화용액이 한가지 금속이온(Al 이나 Zn)을 함유한 완충용액은 반응속도가 비완충용액에 비하여 다소 느리기는 하지만 불균질한 경화체 생성 형상이 나타난다. 따라서 응

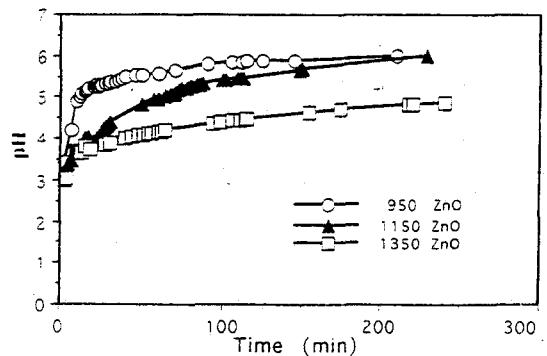


Fig. 1. pH values of various temperature sintered zinc oxides (950, 1,150 and 1,350°C) for 6 hours in No. 9 buffer solution (65% $H_3PO_4 + 3\% Al + 4\% Zn + 28\% H_2O$) at $S/L=2.0g/ml$

Table 5. Setting time and compressive strength for ZnO sintered at 1,150°C for 6 hours at S/L:2.5 with phosphate acid solutions.

No	Soluti on (Wt.%)				Setting time (min.)	1 day comp. strength(ksi.)
	H ₃ PO ₄	Al	Zn	H ₂ O		
1	55	0	0	45.0	1:30	-
2	55	1.5	4.0	39.5	8:00	2,400(105)
3	55	3.0	8.0	34.0	8:00	5,280(108)
4	60	0	4.0	36.0	7:00	-
5	60	1.5	8.0	30.5	9:30	3,280(118)
6	60	3.0	0	37.0	24:00	-
7	65	0	8.0	27.0	13:00	-
8	65	1.5	0	33.5	8:30	-
9	65	3.0	4.0	28.0	45:00	5,890(89)

() : standard deviation(sample number=6)

결특성은 다소 지연되며 경화체는 불안정하다.

Al과 Zn금속이 함유된 완충용액은 pH값을 안정화시키고 초기 수화반응이 서서히 일어나게 한다. 따라서 이 완충용액의 경우 시멘트 분말과 경화용액의 반응이 충분히 서서히 일어나 균질한 혼합체를 만들어 결과적으로 부스러기 없는 안정한 구조체를 제조할 수 있다. Al과 Zn 금속 모두 함유된 완충용액 중에서도 높은 함량의 Al 금속이 함유된 완충용액(No.3와 No.9)이 Zinc phosphate 시멘트가 높은 압축강도를 발현케 한다.

Fig. 2는 1,150°C에서 열처리한 ZnO분말을 경화용액중 물의 함량이 다른 경화용액과 반응시켰을 경우 응결시간을 측정된 결과이다. 물의 함량은 반응속

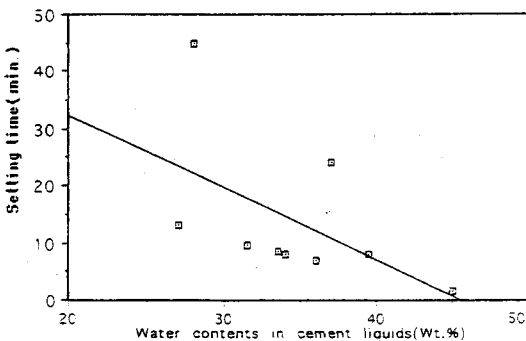


Fig. 2. Setting time of zinc oxide according to water contents in various cement-forming liquids.

도에 영향을 미치고 있으며, 물의 함량이 높을 경우 반응이 빨라지는 경향이 있어 응결시간이 단축된다.

Zinc phosphate 시멘트의 응결시간과 압축강도 발현 특성 또한 ZnO 분말의 활성도에 따라 영향을 받는다. Table 6에 서로 다른 온도에서 열처리한 ZnO 분말의 응결시간과 압축강도 발현특성을 측정 한 결과를 나타내었다.

ZnO 분말의 응결시간은 열처리 온도가 증가할수록 지연된다. 950°C 열처리 ZnO 분말의 경우 높은 solid/liquid비에서 빠른 반응속도 때문에 균질한 시멘트 paste를 제조하기가 어렵다. Zinc phosphate 시멘트의 압축강도 발현은 workability 특성과 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. 따라서 낮은 온도에서 열처리한 ZnO 분말은 충분한 작업성 확보를 위하여 좀 더 많은 량의 경화용액이 필요하고, 높은 온도에서 열처리한 ZnO 분말은 적은 량의 경화용액으로도 충분한 작업성이 확보되어 고강도 발현이 가능하다. 따라서 본 실험결과에서도 최대 강도발현 현상은 열처리 온도가 증가함에 따라 높은 solid/liquid비 쪽으로 이동되고 있다.

Table 7에 1,150°C로 열처리한 MgO 분말과 No.9 완충용액을 사용하여 응결시간을 측정된 결과를 나타내었다. MgO 분말은 경화용액과 매우 빠르게 반응하여 응결시간이 빠르고 충분한 작업시간을 위해 많은 량의 경화용액이 필요하다.

Table 6. Setting times and strength developments of different temperature sintered zinc oxides (950, 1,150 and 1,350°C) mixed with No. 9 buffer solution.

S/L (g/mL)	Setting time (min.)			1 day comp. strength(ksi)		
	950	1150	1350	950	1150	1350
2.50	35:00	45:00	67:00	6,730 (280)	5,900 (201)	2,070 (130)
3.00	10:30	14:00	21:00	10,880 (213)	6,320 (224)	6,720 (163)
3.50	4:30	5:30	9:00	6,130 (150)	8,090 (203)	9,600 (157)
4.00	3:00*	3:00	5:30	5,420 (305)	11,000 (298)	10,190 (204)

* : very stiff, () : standard deviation (n=6)

Table 7. Setting time measured in specimens prepared with both 1,150°C sintered MgO mixed with No. 9 buffer solution.

S/L(g/mL)	Setting time(min) MgO
1.0	12:00
1.5	5:00
2.0	2:30

MgO 분말의 경화용액중 인산과의 반응특성은 시멘트 분말의 주성분인 ZnO 분말보다 단독으로는 빠른 반응속도를 나타낸다.

4. 결과검토

Zinc phosphate 시멘트의 경화반응은 기본적으로 ZnO와 산 용액사이의 산-알칼리 반응이다. ZnO 분말과 경화용액이 서로 접촉하면, H⁺ ion이 H₃PO₄에서 용출이 되어 ZnO를 자극한다. 그러면 Zn²⁺ 이온이 용출되며, 용출된 Zn²⁺ 이온은 경화용액을 통하여 이동하고, 경화용액 중에 이미 존재하는 H₂PO₄⁻, Zn²⁺, Al³⁺ 이온들과 결합하여 불용성 결정이나 비결정 고체상이 생성된다. 따라서 이러한 반응계에서 pH값은 반응이 증가됨에 따라 증가된다.⁽²⁾

Wilson⁽³⁾은 치과용 silicate 시멘트 연구에서 Fig. 3에서 표시한 반응 메카니즘을 제시하였다. H⁺ ion이 Silicate glass 분말을 자극할 때 glass 분말은 Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺와 F⁻를 용출시키고 glass 입자 표면에 이온 결핍 Silicate gel layer가 된다. 이 용출된 이온들은 시멘트 paste내에서 이동하여 H₂PO₄⁻와 반응하고 그 결과 염이 침전된다. 주반응은 불용성 알루미늄 인산 및 gel 생성 반응이다. 본 연구의 Zinc phosphate 시멘트의 경화반응도 이와 유사한 경화메카니즘에 의하여 경화한다.

Peyton과 Craig⁽⁴⁾도 Zinc phosphate 시멘트의 응결 반응 연구에서 알칼리성의 분말 표면이 산 용액에 의해 초기에 분해된다고 하였다. 시간이 지남에 따라 분말은 더욱 분해되고, 반응물은 곧 용액에 과포화되어 Zinc phosphate 복합염을 수화된 결정 network 내 또는 미반응 ZnO 입자 주위에 침전시킨다고 보고하였다.

Bayne⁽⁵⁾는 Zinc phosphate 시멘트 경화 메카니즘 연구에서 경화과정중 비결정질로 간주되는 부분적으

로 수화된 Zinc phosphate가 중간 생성물을 생성시킨다고 보고하였다. 이 중간 생성물은 시간이 지남에 따라 ZnO와 반응을 지속하여 Tertiary zinc phosphate 수화물을 생성하며 결과적으로 최종 시멘트 경화체의 미세구조는 미반응 ZnO 분말 입자주위에 반응 생성물이 간극질로 채워지게 된다.

본 연구에서도 이들 연구결과들과 일치된 연구결과들을 얻었다.

XRD 분석 결과에서 비정질 Zinc orthophosphate 상이 생성되었으며, 이 간극질은 불안정하여 안정상인 Hopeite 결정상으로 성장하여 미반응 ZnO 입자 표면에서 layer를 생성시킨다. 이 비정질상은 시멘트 경화 및 강도발현에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다.

Al과 Zn 이온을 함유한 완충용액은 더 많은량의 비정질상을 생성시키고 높은 압축강도를 발현케 한다. XRD 분석결과 결정 수화물인 Hopeite는 인산농도 55%에서 생성되었고, 인산농도 65%에서는 Hopeite 외에 Zinc phosphate hydrate [Zn₂P₂O₇ · 3H₂O]가 생성되었다.

시멘트 경화반응 속도는 Zinc phosphate 시멘트 특성발현에 매우 큰 영향을 미친다. 반응을 조절하는 방법으로는 2가지 고려할 수 있다. 첫째로 ZnO 분말을 열처리하여 활성도를 조절하는 방법과, 두번째로 경화용액에 Al과 Zn을 용해시켜 완충용액을 만들어 반응성을 조절하는 방법이다.

pH 측정결과 1,350°C 열처리한 ZnO 분말은 250분까지 제일 낮은 pH 값을 보이며, 시간이 지남에 따라 pH 변화도 매우 느리다. 반면 850°C 열처리한 ZnO 분말은 초기수화에서 매우 빠르게 pH가 증가한

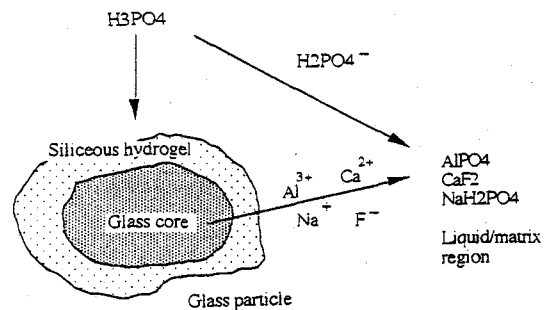


Fig. 3. Schematic diagram of cement-forming reaction of a dental silicate cement⁽³⁾

다. 즉 pH 값이 수화개시 15분만에 3에서 5.2로 급격하게 변한다.

완충용액은 시멘트 paste의 pH를 안정화시키고 초기 수화반응을 느리게 하여 충분한 작업성을 부여한다. pH 연구에서 고농도의 Orthophosphoric acid 완충용액은 응결반응을 안정화시킨다. Peyton과 Craig⁽⁴⁾도 역시 같은 연구결과를 보고하였다. 즉 Phosphoric acid의 농도를 증류수를 사용하여 변화시키면 시멘트 경화반응이 조절되며, 경화용액중 여분의 물이 많으면 응결이 빨라지고, 물이 충분치 못하면 응결이 지연된다.

응결시간이 빠르면 균질한 Zinc phosphate 시멘트의 경화체를 제조하기가 어렵다. 즉 낮은 온도(950°C)에서 열처리한 ZnO 분말은 Orthophosphoric acid 경화용액과 매우 빠르게 반응하기 때문에 혼합과정에서 작은 고체 응집이 일어나 균질한 paste 제조가 어렵다. 본 실험에서는 최대 강도발현 특성이 paste의 consistency에 매우 밀접한 관계를 갖고 있었다. 따라서 낮은 온도에서 열처리한 ZnO는 고온에서 열처리한 ZnO에 비하여 높은 강도를 발현키 위하여 충분한 작업성을 갖기 위해 많은량의 경화용액이 소요되었다.

경화용액 내에서 Al과 Zn 이온을 첨가하면 용액중 Phosphoric acid의 부분적 중화가 경화용액의 반응성을 저하시킨다. 따라서 Al과 Zn 이온의 완충용액은 Zinc phosphate 시멘트 경화반응을 서서히 일어나게 하며 전반적으로 paste의 pH를 안정화시킨다. 따라서 충분한 작업성을 얻기 쉽고, 균질한 경화체 제조가 쉽다.

또한 경화용액의 인산농도도 시멘트 경화반응을 조절하는 중요한 변수이다. 본 실험에서 30~40%의 물을 함유한 경화용액이 사용되었으며, 고농도의 인산염 완충용액은 응결시간을 지연시키고, 많은량의 비정질 상을 생성시켰으며, 이러한 특성으로 인하여 높은 solid/liquid 비율에서도 균질한 경화체를 제조 가능하였고 또한 높은 강도를 발현하는 시멘트 구조체를 얻을 수 있었다.

5. 결론

응결반응 및 미세구조 형성은 경화체 내에 Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, Zinc phosphate 수화물, $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 및 비정질상의 생성에 크게 영향을

받고 있다. 경화용액은 알루미늄과 아연금속이 함유된 완충용액이 Zinc phosphate 시멘트의 좋은 작업성을 나타내며, 특히 적은량의 경화용액으로도 균질한 경화체를 제조할 수 있어 고강도를 발현케 한다. 또한 용액중 인산농도가 낮으면 응결반응이 빠르게 진행된다. 인산농도가 비완충용액이나 완충용액 모두 시멘트 경화반응에 영향을 미친다. 완충용액이 비완충용액보다 시멘트 경화반응을 지연시키며, 반응속도를 일정하게 한다. 그러나 아연이나 알루미늄 한 종류만으로 된 완충용액은 나쁜 작업성을 나타내어, 결과적으로 Zinc phosphate 시멘트는 아연과 알루미늄이 함께 함유된 완충용액이 바람직하다. 시멘트 구성 광물인 아연산화물은 열처리 온도를 증가시키에 따라 활성도가 감소되어 인산과 반응성이 낮다.

따라서 고온처리한 아연산화물 시료가 균질한 paste를 생성시킨다. 아연과 알루미늄이 완충된 인산용액은 시멘트에 존재하는 아연과 응결조절 역할을 위해 첨가된 마그네슘과 인산과의 반응을 조절하여, 초기부터 빠른 반응을 억제하여 전반적으로 일정한 반응속도를 유지시켜주어 경화체 내에 균질한 아연 및 마그네슘과 인산염 수화물을 생성시켜 좋은 작업성 및 높은 강도발현 특성을 나타낸다.

〈참고문헌〉

1. Barns, P., "Dental Cements" in Structure and Performance of Cements, 540-544, Applied Science Publishers, New York, NY (1983)
2. C.K. Park, "Synthesis and Characterization of High Performance Cementitious Ceramics" Ph. D Thesis at the Pennsylvania State University (1993)
3. Wilson, A.D., "The chemistry of Dental Cements", Chem. Soc. Rev., vol. 7, No. 2, 265-296 (1978)
4. Peyton, F.A. and R.G. Craig, "Cements" in Restorative Dental Materials, 4th ed, 398-430, The C.V. Mosby Company, Saint Louis, MO (1971)
5. Bayne, S.C., "Dental Cements" in Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. 2, 1060-1063, The MIT Press, Cambridge, MA (1986)