

당분류의 초지연제를 이용한 콘크리트의 응결 및 역학적 특성

한천구¹⁾ · 한민철²⁾ · 윤치환¹⁾ · 심보길^{1)*}

¹⁾청주대학교 건축공학부 ²⁾충부대학교 건설공학부

(2002년 2월 25일 원고접수, 2002년 6월 4일 심사완료)

Setting and Mechanical Properties of Concrete Using Saccharic Type Super Retarding Agent

Cheon-Goo Han¹⁾, Min-Cheol Han²⁾, Chi-Whan Yoon¹⁾, and Bo-Kil Sim^{1)*}

¹⁾ Dept. of Architectural Engineering, Chongju University, Chongju, 360-764, Korea

²⁾ Dept. of Construction Engineering, Joongbu University, Gumsan, 312-702, Korea

(Received February 25, 2002, Accepted June 4, 2002)

ABSTRACT

In this paper, setting and strength performances of concrete containing saccharic type super retarding agents are investigated under various kinds and contents of super retarding agents. According to test results, as super retarding agents contents increase, slump shows to be increased, while air contents decrease about 1~2%. Setting time shows to be retarded considerably with increase of super retarding agents. It takes 20 days after mixing to reach final setting in case of concrete containing gluconic acid more than 0.3%. And 10 days after mixing in case of enhancing sucrose, white and brown sugar. Compressive strength of concrete containing super retarding agents is lower than that of plain concrete at early age. However, it keeps up with and exceeds the compressive strength of plain concrete at later age. White sugar and brown sugar shows positive performances in delaying setting time and strength compared to existing super retarding agents. If further investigations on durability are conducted, it is thought that application of white sugar as super retarding agent is available.

Keywords : super retarding agent, setting time, gluconic acid, sucrose, white sugar, brown sugar

1. 서 론

초지연제란 임의로 혼입률을 조절함에 따라 콘크리트의 응결 및 경화시간을 수 시간으로부터 수일까지 지연시키고, 또한 그 후 강도발현에 대하여 악영향을 미치지 않는 혼화제를 말한다¹⁾. 이러한 초지연제는 레미콘의 도서·산간벽지 등 장거리 수송, 콘크리트 타설시 이음부위의 일체화, 연속시공으로 인한 콜드조인트의 억제 및 매스콘크리트의 수화열 조절에 의한 균열 저감 등 여러 면에서 그 활용가능성이 기대되고 있다.

그러나, 기존에 알려진 글루콘산, 피루빅산 및 슈크로스 등의 초지연제는 응결지연 성상 및 압축강도 등이 우수²⁾한 반면, 단가면에서 매우 고가인 것이 지적되고 있고 이는 궁극적으로 실무적용에 있어서 부담으로 작용하고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 응결지연 성능이 약간 저하할 지라도 비교적 가격이 저렴한 당분류(현재 시판되고 있는 설탕류)를 중심으로 콘크리트의 응결특성 및 경화 콘크리

트의 강도특성 등을 분석함으로써 향후 효율적인 초지연제로서의 활용가능성에 대하여 검토하고자 한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험 계획

본 연구의 실험계획은 Table 1과 같고, 배합사항은 Table 2와 같다. 먼저, 배합사항으로 W/C는 50%의 1수준에 대하여 목표 슬럼프 15±1 cm, 목표 공기량 4.5±1.5%를 만족하는 플레인 배합을 결정하고, 여기에 초지연제의 종류로는 글루콘산과 국내에서 시판되는 슈크로스, 백설탕 및 황설탕 등 4수준을 선택한 다음, 각 종류별 혼입률을 0~0.3%로 변화시키는 4수준으로 총 13배치를 실험계획 하였다. 실험사항으로 굳지않은 콘크리트에서는 슬럼프, 공기량 및 응결시간을 측정하였고, 경화 콘크리트에서는 재령 1, 3, 7 및 28일에서 압축강도를 측정하도록 하였는데, 단, 강도 측정시기는 혼화제의 종류 및 혼입률에 따라 응결시간에 큰 차이를 보이므로, 각각의 종결시점을 기준으로 경과재령에 따라 강도를 시험하는 것으로 하였다.

* Corresponding author

Tel : 043-229-8480 Fax : 043-229-8480

E-mail : cghan@chongju.ac.kr

2.2 사용 재료

본 연구의 사용재료로써 시멘트는 국내산 S사의 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 3과 같다. 골재로 잔골재 및 굵은 골재는 모두 충북 옥산산 천연 잔골재와 부순굵은골재를 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 4와 같다. 초지연제로는 옥시칼본산계의 글루콘산, 당류계의 슈크로스과 국내 C사에서 생산·시판하

는 백설탕, 황설탕을 사용하였는데, 그 물리·화학적 성질은 Table 5와 같다. 물은 상수도를 사용하였다.

2.3 실험 방법

본 연구의 실험방법으로 먼저, 콘크리트의 혼합은 강제식 팬 믹서를 이용하여 Fig. 1의 혼합순서에 따라 실시하였다. 굳지않은 콘크리트의 슬럼프 시험은 KS F 2402, 공

Table 1 Design of experiments

Factors		Levels	
Mixing factors	W/C(%)	1	50
	Slump(cm)	1	15±1
	Air content(%)	1	4.5±1.5
	Super retarding agent	4	· Gluconic acid · Sucrose · White sugar · Brown sugar
	Contents of super retarding agent (%)	4	0(Plain), 0.1, 0.2, 0.3
Experiments	Fresh concrete	3	Slump, Air content, Setting time
	Hardened concrete	1	Compressive strength (1, 3, 7, 28days) ¹⁾

1) Elapsed age after final set

Table 2 Mixing design of concrete

W/C (%)	W (kg/m ³)	S/a (%)	AE water-reducing agent (C×%)	Super retarding agent (C×%)	Unit volume (ℓ/m ³)			Unit weight (kg/m ³)			
					C	S	G	C	S	G	SR
50	175	46	0.75	0	111	308	361	350	795	978	0
				0.1	111	308	361	350	795	978	0.35
				0.2	111	308	361	350	795	978	0.70
				0.3	111	308	361	350	795	978	1.05

C : Cement, S : Sand, G : Gravel, SR : Super retarding agent

Table 3 Physical properties of cement

Specific gravity	Blaine (cm ² /g)	Soundness (%)	Setting time(min.)		Compressive strength (kgf/cm ²)		
			Ini.	Fin.	3 d.	7 d.	28 d.
3.15	3,303	0.08	226	409	231	308	410

Table 4 Physical properties of aggregates

Kinds	Specific gravity	F · M	Absorption ratio(%)	Unit weight (kg/m ³)	Solid volume percentage of shape variation(%)
River sand	2.58	2.55	1.94	1,598	61.0
Crushed aggregate	2.71	6.82	0.84	1,531	59.0

Table 5 Physical and chemical properties of super retarding agent

Kinds	Specific gravity	Shape	pH	Functional groups	Color
Gluconic acid	1.24	Liquid	1.8	-OH, -COOH	Brown
Sucrose	1.59	Grain	7.0	-OH	White
White sugar	1.6	Grain	7.0	-OH	White
Brown sugar	1.6	Grain	7.0	-OH	Brown

기량 및 단위용적중량은 KS F 2421 및 KS F 2409의 규정에 의거 실시하였으며, 응결시간은 KS F 2436의 규정에 따라 측정하였다. 경화 콘크리트의 압축강도는 KS F 2403에 따라 공시체를 제작하고 양생한 다음 KS F 2405에 따라 강도시험하였다.

3. 이론적 고찰

3.1 무기계 및 유기계의 응결지연 성분

시멘트의 응결지연 성능을 유지하는 화합물에는 무기계 화합물과 유기계 화합물로 나뉘어진다. 무기계 화합물에는 산화아연, 염화아연, 인산염, 탄산화아연, 케이프화물, 케이프화염, 인산염의 복합물, 수산화동, 호우사 및 마그네시아염 등이 있다.

또한, 유기계 화합물로서는 당류와 그의 유도체, 리그닌술폰산염, 유기산과 그의 염, 구연산염, 글루콘산염 등의 옥시칼본산염이 있고, 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜 등 수용성 고분자류도 알려지고 있다.

일반적으로 유기계 화합물의 경우, 콘크리트의 응결지연 성능이 무기계 화합물보다 크므로 장시간의 응결지연성을 갖는 초지연제로서 유기계 화합물이 유리하다고 보고되고 있다²⁾.

3.2 유기계 초지연제의 성분 및 응결지연성

Taplin³⁾은 Table 6에 있는 약 80 종류의 화합물에 대한 지연성을 검토하고, 또한 시멘트에 대하여 1% 첨가시의 응결지연시간이 17시간을 경계로 지연성이 강한 혼화제와 약한 혼화제로 분류하였다. 이중 분자구조 중에 HO-C-C=O의 그룹을 갖는 화합물이 특히 응결지연성이 뛰어난을 나타내고 있다.

山本⁴⁾은 수산기(-OH) 이외에 카르복실기(-COOH)나 카르보닐기(-C=O)를 갖는 유기화합물이 우수한 성능의 지연작용을 하고, 특히 카르복실기(-COOH)와 카르보닐기(-C=O)등이 직접 결합한 그룹(O=C-COOH)은 강력한 지연작용을 발휘하는 것으로 보고하고 있다.

3.3 초지연제의 작용기구

3.3.1 작용기구의 가설과 추리

Young⁵⁾은 많은 연구와 실험결과의 정리를 통하여 유기화합물의 지연작용기구를 다음과 같은 4가지의 가설로 분류하고 있다.

「흡착설」: 유기화합물이 불용성 물질로 성장함에 따라 시멘트 입자와 물과의 접촉을 방해하여 수화반응을 지연시킨다.

「침전설」: 초지연제 분자가 Ca⁺⁺와 착염을 형성하여 Ca(OH)₂ 결정석출을 억제한다.

「핵형성 억제설」: 유기화합물이 수산화칼슘 결정핵에 흡착하여 결정생장을 억제한다.

3.3.2 응결지연후의 수화반응

물과 시멘트의 접촉 후 극 초기에 미세하게 일어난 수화반응이 수화생성물에 의하여 치밀한 흡착 층이 장시간 동안 파괴되고, 그 후 시멘트와 물과의 접촉이 용이하게 되면 시멘트의 수화반응이 서서히 가속화됨으로써, 미첨가 시멘트와 동일한 수화속도로 응결경화에 이르는 것이라고 추정된다.

4. 실험결과 및 분석

초지연제의 종류 및 혼입률 변화에 따른 콘크리트 실험 결과는 Table 7과 같다.

4.1 굳지않은 콘크리트의 특성

4.1.1 슬럼프 및 공기량

Fig. 2는 초지연제의 종류별 혼입률 변화에 따른 슬럼프 및 공기량을 나타낸 것이다. 전반적으로 초지연제의 혼입률이 증가할수록 슬럼프는 1~3 cm 정도 증가하고, 공기량은 1~2% 감소하는 경향을 보였다. 초지연제 종류별 비교로는 설탕, 백설탕, 글루콘산, 슈크로스의 순으로 유동성은 큰 반면, 공기량은 작게 저하하는 것으로 나타났다.

4.1.2 응결 특성

Fig. 3은 시간경과에 따른 콘크리트의 관입저항치를 플레인과 초지연제의 종류 및 혼입률 변화별로 구분하여 나타낸 것이다.

먼저, 플레인의 경우 초결은 6시간, 종결은 10시간 정도 소요되는 반면, 초지연제는 혼입률이 증가할수록 응결시간

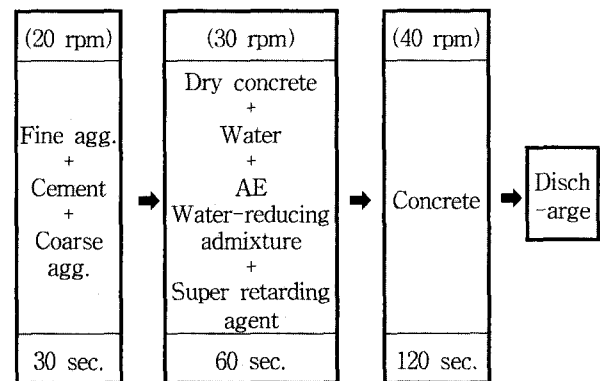


Fig. 1 Mixing procedure of concrete

Table 6 Hydration retarding agent of cement

Type	Retarding effect		
	Negligible	Weak	Strong
a	Methanol Sodium format Formaldehyde methane (Diethoxy)		
b	Ethanol Calcium acetate Acetaldehyde Glycol Glyoxal Oxalic acid Dioxane		Glycol aldehyde Glycolic acid
c	n-Propyl alcohol Isopropyl alcohol Propane 1:3 diol Propane 1:2 diol Allyl alcohol Propionaldehyde Acetone Propionic acid Acrylic acid 2-Chloropropionic acid Malonic acid Hydracrylic acid Lactic acid	Glycerol Tartronic acid Butyl lactate Glyceric acid	Acetol Pyruvic acid Glyceraldehyde Dihydroxyacetone Ketomalonic acid
d	Fumaric acid Aldol Succinic anhydride	Maleic acid Erythritol Succinic acid Acetoin	Malic acid Maleic anhydride Tartaric acid Dihydroxytartaric acid Ethyl acetoacetate
e	Chloral hydrate EDTA(disodium salt) Glycine Urea Adipic acid 4-Hydroxypentane -2-one Cupferron	Diacetone alcohol Acetyl acetone Phorone 8-Hydroxyquinoline	a-Ketoglutaric acid b-Ketoglutaric acid Gluconic acid Citric acid 3 percent EDTA (Disodium salt) Sucrose Glucose Fructose Sorbitol Pentaerythritol
f	Anthraquinone Phenol	Hydroquinone Salicylaldehyde Phloroglucinol Resorcinol 1:4 Naphthoquinone Chromotropic acid	Quinone Catechol Pyrogallol Gallic acid 1:2 Naphthoquinone Sulfuric acid
g	ZnO(in 3.6 N NaOH solution) BeO(in 3.6 N NaOH solution) As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅ Pb ₃ O ₄ CrCl ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ Cu ₂ O CuO HgNO ₃ HgCl ₂ SnCl ₂ NaH ₂ PO ₂ K ₄ P ₂ O ₇	PbSO ₄ Pb(NO ₃) ₂ H ₃ BO ₃ Sb ₂ O ₃ CdO V ₂ O ₅ Cu(NO ₃) ₂ Na ₂ S ₂ O ₅ Potassium trihionate Sodium tetrathionate Sodium hexameta phosphate Concentrated ammonia	ZnO ZnCl ₂ ZnCO ₃ ZnO (in ammonium) (hydroxide solution) BeSO ₄ PbO B ₂ O ₃ As ₂ O ₅ Na ₄ V ₂ O ₇ Metaphosphoric acid Borax

All substances added as 1 % by weight unless otherwise indicated

Table 7 Test results of setting time and compressive strength

Kinds	Contents of super retarding agent (%)	Slump (cm)	Air content (%)	Setting time(days)		Compressive strength(kgf/cm ²)			
				Ini.	Fin.	1d.	3d.	7d.	28d.
Plain	0	15	4.5	0.25	0.4	85	172	231	310
Gluconic acid	0.1	15.7	3.6	1.7	2.4	80	202	245	325
	0.2	16.5	3.2	2.4	6.8	72	216	260	337
	0.3	17.5	2.8	3.6	21.0	63	218	289	344
Sucrose	0.1	15.5	2.6	1.3	2.0	80	223	244	329
	0.2	16.0	2.4	2.2	5.0	69	190	252	339
	0.3	16.5	2.3	3.0	12.0	51	195	314	349
White sugar	0.1	16.0	4.0	1.8	2.0	82	212	246	313
	0.2	16.6	3.5	3.5	4.8	69	238	257	334
	0.3	18.0	3.0	4.8	13.0	72	218	270	328
Brown sugar	0.1	15.5	3.8	1.5	1.8	60	211	240	313
	0.2	17.5	3.6	3.0	4.2	44	197	265	327
	0.3	18.5	3.3	3.8	9.0	40	189	260	350

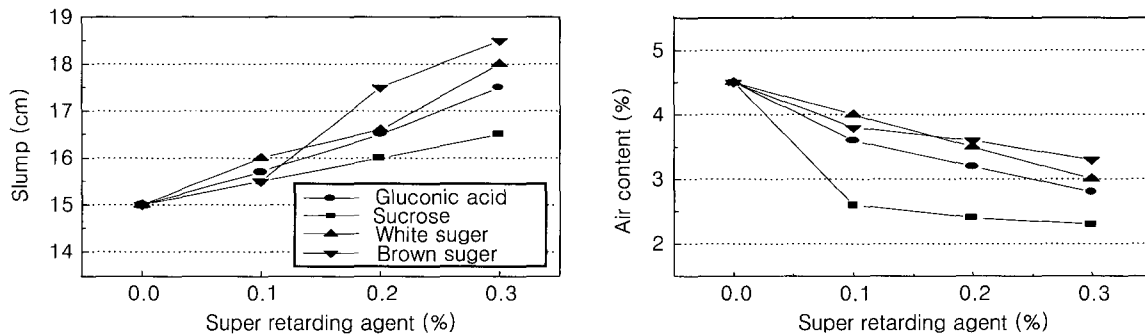


Fig. 2 Slump and air content versus super retarding agent contents

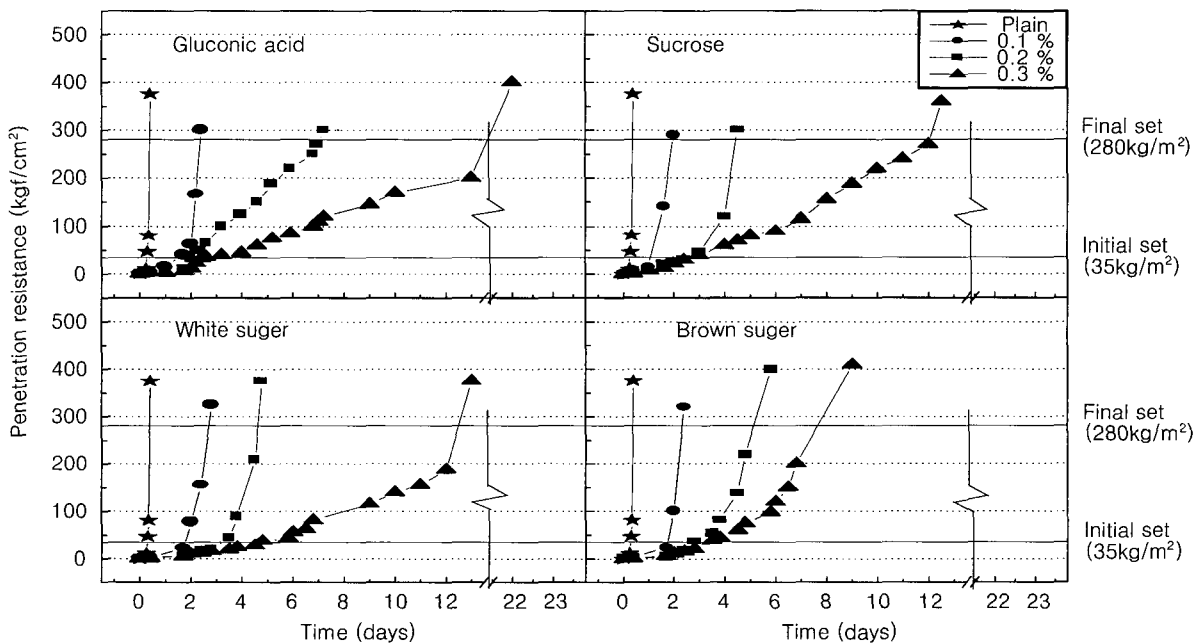


Fig. 3 Penetration resistance versus time with the kinds of super retarding agents

은 비약적으로 지연되었다. 이중 글루콘산의 경우는 혼입률을 증가에 따라 초결 및 종결 시간이 가장 크게 지연되었는데, 혼입률 0.1%에서는 1.7일과 2.4일에, 0.2%, 0.3%에서는 각각 2일과 7일 및 2.6일과 16.5일 사이에 초결 및 종결이 측정되었다.

단, 당분류인 슈크로스의 경우는 혼입률 0.1%에서는 1.3일과 2일에, 0.2%와 0.3%에서는 2.2일과 5일 및 3일과 12일에서 각각 초결 및 종결이 측정되었다. 또한, 백설탕의 경우는 혼입률 0.1%에서 1.8일과 2일에, 0.2%와 0.3%에서는 3.5일과 4.8일 및 4.8일과 13일에 각각 초결 및 종결이 측정되었고, 황설탕의 경우도 혼입률 0.1%에서는 1.5일과 1.8일에, 0.2%에서는 3.0일과 4.2일에, 그리고 0.3%에서는 3.8일과 9일에서 종결이 측정되어 글루콘산 보다는 작지만 당분류인 설탕도 매우 양호한 응결지연 성능을 나타내었다.

이와 같은 응결지연작용은 竹内등⁶⁾의 분석과 같이 글루콘산의 경우는 작용기 중의 수산기(-OH) 및 카르복실기(-COOH)가, 슈크로스, 백설탕 및 황설탕의 경우는 수산기(-OH)가 시멘트 입자의 표면이나 극초기 수화반응물에 흡착하여 물과의 접촉을 일시적으로 차단하기 때문에 수화반응을 장시간 지연시키기는 것으로 사료된다.

4.2 경화 콘크리트의 특성

Fig. 4는 초지연제의 종류 및 혼입률 별로 비빔 후 재

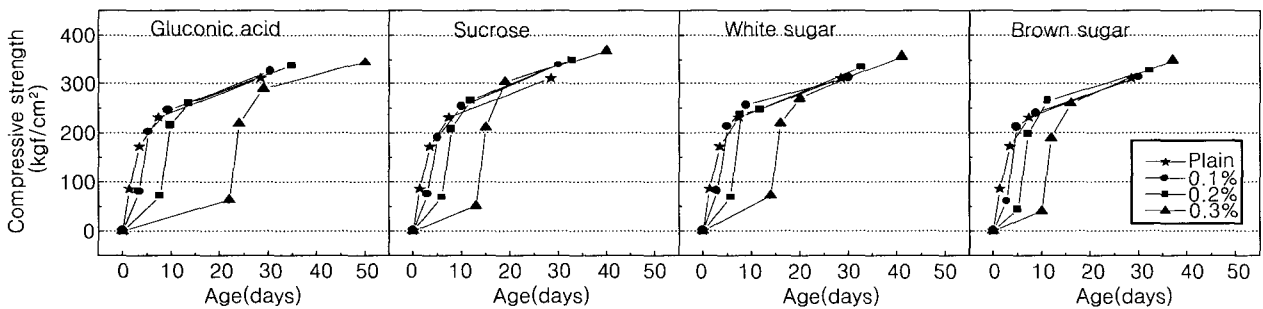


Fig. 4 Compressive strength versus ages after casting

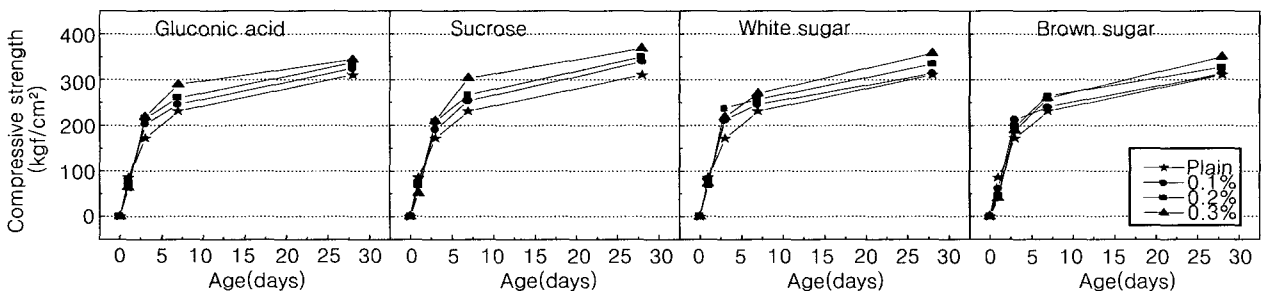


Fig. 5 Compressive strength versus the age after final set

령경과에 따른 압축강도를 나타낸 것이고, Fig. 5는 종결 이후 재령경과에 따른 콘크리트의 압축강도를 나타낸 것이다.

먼저, 전반적인 강도증진 경향은 초지연제 첨가시 초기 강도는 플레인에 비해 낮게 측정되었지만, 재령이 경과할수록 크게 발현되는 경향이었다. 특히, 초지연제 혼입률 0.3%에서는 종결이 각각 10일에서 20일 경과한 후에 나타났음에도 불구하고 재령이 경과함에 따라 급격한 강도증진 현상을 보이며 후기재령에서는 플레인보다 높은 압축강도를 나타내었다.

이는 椎葉⁷⁾의 분석과 같이 굳지않은 콘크리트 상태에서의 공기량 저하 및 수화 초기 응결지연작용에 의해 생긴 잠복기간의 증대에 따라 서서히 수화반응이 진행하고, 이로 인해 밀실한 수화생성물이 생성되어 내부조직이 보다 치밀화 되는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 재령 및 초지연제의 종류별 초지연제 혼입률에 따른 압축강도를 비교한 것이다. 재령 1일의 압축강도는 모든 초지연제의 종류 및 혼입률에서 플레인에 비해 낮게 나타났으나, 3일 이후 재령이 경과할수록 모든 초지연제에서 플레인 보다 높게 측정되었다.

Fig. 7은 초지연제 상호간의 압축강도를 산점도로 나타낸 것이다. 압축강도는 글루콘산과 비교하여 슈크로스, 백설탕은 거의 유사하게, 황설탕의 경우는 약간 작게 나타났다. 이는 초지연제의 혼입률 증가에 따라 발생하는 공기량의 감소에 기인하여 나타난 결과로 분석된다.

4.3 초지연제별 단가 비교

Table 8은 초지연제별 사용량에 따른 단가를 비교하여 나타낸 것이다.

콘크리트 1m³ 당 소요되는 초지연제 종류별 단가는 글루콘산, 슈크로스, 황설탕 및 백설탕의 순으로 가격이 저렴해지는 것으로 나타났는데, 백설탕 및 황설탕은 글루콘산에 비하여 콘크리트 1m³ 제조에 약 1/20 로 저렴한 것임을 확인하였다.

Table 8 Cost of super retarding agents

Kinds	Cost (won/kg)	Addition ratio (%)	Dosage (kg/m ³)	Cost (won/m ³)
Gluconic acid	17,600	0.1	0.35	6,160
		0.2	0.70	12,320
		0.3	1.05	18,480
Sucrose	4,620	0.1	0.35	1,617
		0.2	0.70	3,234
		0.3	1.05	4,851
Brown sugar	965	0.1	0.35	338
		0.2	0.70	675
		0.3	1.05	1,013
White sugar	900	0.1	0.35	315
		0.2	0.70	630
		0.3	1.05	945

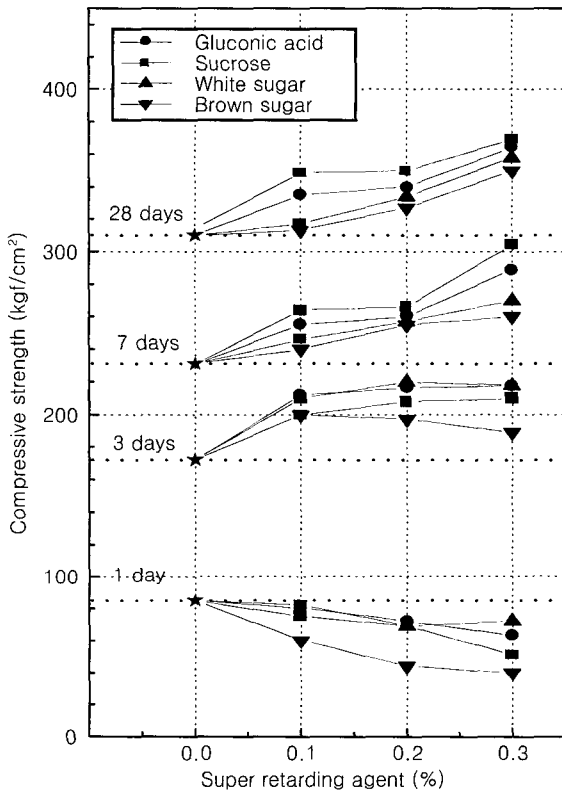


Fig. 6 Compressive strength versus super retarding agent contents

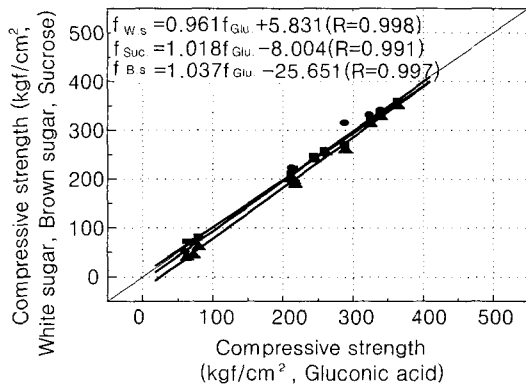


Fig. 7 Correlation of compressive strength between gluconic acid and white sugar, brown sugar, sucrose

5. 결 론

당분류의 초지연제를 이용한 콘크리트의 슬럼프, 공기량, 응결시간 및 강도특성에 대하여 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 굳지않은 콘크리트의 슬럼프는 초지연제의 혼입률이 증가함에 따라 황설탕, 백설탕, 글루콘산, 슈크로스의 순으로 증가하는 것으로 나타난 반면, 공기량의 경우는 그 역순으로 감소하였다.

2) 초지연제를 이용한 콘크리트의 응결특성은 혼입률이 증가함에 따라 비약적으로 증대되어 글루콘산 혼입률 0.3%에서는 20일 이상에서 종결이 나타났고, 슈크로스, 백설탕 및 황설탕은 혼입률 0.3%인 경우는 10일 전후에서 종결이 측정되었다.

3) 종결이후 재령경과에 따른 압축강도로서 모든 초지연제 혼입률에서 1일 재령에서는 작게 나타났으나, 3일 이후에서는 모두 크게 나타나 초지연제의 적정 혼입률 범위 이내에서는 강도에 큰 문제점이 없는 것으로 밝혀졌다.

4) 종합적으로 기존의 글루콘산 및 슈크로스와 같은 초지연제와 당분류인 설탕의 응결 및 강도특성에 대해 비교할 때, 거의 같은 응결지연 효과 및 강도발현 성상을 나타내었는데, 경제성 측면에서는 황설탕 및 백설탕의 경우가 훨씬 저렴한 것으로서 실무적용에 있어 보다 효율적이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 伊藤眞純, 田中恭, "超遲延劑の應用, セメント・コンクリート," No. 471, 1986, pp.31~37.
2. 한천구, 한민철, 윤치환, 심보길, "초지연제를 이용한 시멘트 모르타의 응결 및 압축강도 특성," 대한건축학회 논문집, 2001. 10 pp.87~94.

3. Taplin, J. H., "Discussion to the Paper, Some Chemical Additions and Admixtures in Cement Paste and Concrete," *Proceedings of 4th International Congress on the Chemistry of Cement*, Washington, Monograph 43-II, 1960, pp.924~925.
4. 山本泰彦, "凝結遲延濟の 分子構造ならびにセメントの作用機構," *セメント技術年報*, Vol. 27, 1973, pp.148~152.
5. Young, J. F., "A Review of Mechanisms of Set-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixture," *Cement and Concrete Research*, Vol.2, 1972, pp.415~433.
6. 竹内 徹, 長瀧重義, "超遲延劑を用いたコンクリートの特性," *コンクリート工學*, Vol. 37, No. 11, 1999, pp.9~19
7. 椎葉大和, "超遲延劑," *コンクリート工學*, Vol. 16, No.3, 1988, pp.50~54.

요 약

본 연구에서는 당분류의 초지연제를 중심으로 굳지않은 콘크리트의 유동성, 공기량, 응결특성 및 경화 콘크리트의 강도특성을 분석하였다. 실험결과 먼저, 굳지않은 콘크리트의 슬럼프 값은 초지연제의 혼입률이 증가함에 따라 다소 증가하는 것으로 나타난 반면, 공기량은 감소하는 것으로 나타났다. 응결특성으로는 혼입률이 증가함에 따라 응결시간이 비약적으로 지연되어 혼입률 0.3 %에서 글루콘산은 20일 이상, 슈크로스, 백설탕 및 황설탕은 10일 이상에서 종결이 측정되었다. 또한, 종결이후 압축강도는 초지연제 혼입시 초기강도는 플레인에 비해 낮게 측정되었지만 3일 재령 이후에서는 플레인과 동등하거나 그 이상으로 나타났다. 종합적으로 당분류의 백설탕은 가격이 저렴하면서도 응결지연 특성 및 강도특성에서 여타의 초지연제에 비해 커다란 문제점이 없는 것으로 분석되어, 향후 내구성 등 제반특성이 심도 있게 검토된다면 우수한 초지연제로서의 활용가능성을 확인할 수 있었다.

핵심용어 : 초지연제, 응결시간, 글루콘산, 슈크로스, 백설탕, 황설탕