



宁夏灌区混凝土冻害盐 联合腐蚀劣化机理

Deterioration mechanism of concrete against
combined freezing-thawing and salt attack in Ningxia irrigation area

王德志◎著



黄河出版传媒集团
阳光出版社



作者简介

王德志，博士，副教授，硕士生导师，山东曲阜人，2010年6月毕业于宁夏大学水利水电工程专业，获工学博士学位。2016年8月-2017年7月英国Brunel University访问学者。长期从事土木水利工程材料抗冻、抗裂、盐冻等耐久性能的教学和科研工作；主持国家和省部级项目六项，其中国家自然科学基金项目两项、自治区重点研发项目一项；发表学术论文近二十篇，其中SCI收录两篇；获宁夏自然科学优秀学术论文一等奖一项，三等奖一项。

宁夏灌区混凝土冻害盐 联合腐蚀劣化机理

Deterioration mechanism of concrete against
combined freezing-thawing and salt attack in Ningxia irrigation area

王德志◎著



黄河出版传媒集团
阳光出版社

图书在版编目(CIP)数据

宁夏灌区混凝土冻害盐联合腐蚀劣化机理 / 王德志
著: -- 银川: 阳光出版社, 2019.10
ISBN 978-7-5525-5079-5

I. ①宁… II. ①王… III. ①灌区—混凝土—冻害—
腐蚀机理—劣化—研究—宁夏 IV. ①TU528

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 261597 号

宁夏灌区混凝土冻害盐联合腐蚀劣化机理

王德志 著

责任编辑 王 燕 胡 鹏
封面设计 黄 健
责任印制 岳建宁



黄河出版传媒集团
阳光出版社

出版发行

出 版 人 薛文斌
地 址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)
网 址 <http://www.ygchbs.com>
网上书店 <http://shop129132959.taobao.com>
电子信箱 yangguangchubanshe@163.com
邮购电话 0951-5014139
经 销 全国新华书店
印刷装订 银川银选印刷有限公司
印刷委托书号 (宁)0015436

开 本 720 mm×980 mm 1/16
印 张 7
字 数 150 千字
版 次 2019 年 10 月第 1 版
印 次 2019 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5525-5079-5

定 价 39.00 元

版权所有 翻印必究

摘 要

宁夏灌区水工建筑物在盐腐蚀和冻融循环耦合作用下因耐久性不足而过早劣化,造成经济损失和水资源浪费。本项目基于宁夏灌区工程实际,研究混凝土在氯盐腐蚀、硫酸盐腐蚀和冻融循环耦合作用下劣化性能。主要研究内容如下:

1. 开展硫酸盐与冻融耦合作用下混凝土的劣化性能研究,分析 Na_2SO_4 浓度、粉煤灰掺量、硅灰掺量、含气量、水胶比对混凝土劣化的影响规律。

(1) 粉煤灰和硅灰使混凝土抗硫酸盐侵蚀能力有所提升;引气剂使抗硫酸盐侵蚀能力降低;水胶比为0.33的抗硫酸盐侵蚀性能好于水胶比为0.38的。

(2) 采用快冻法研究混凝土试件在清水中和 Na_2SO_4 溶液中的劣化性能,不同浓度的硫酸钠对试件造成的损伤程度各不相同;掺加粉煤灰、硅灰、引气剂对试件的抗盐冻性有所改善;水胶比为0.33的抗盐冻性能好于水胶比为0.38的混凝土。

2. 开展氯盐与冻融耦合作用下混凝土的劣化性能研究,分析氯化钠浓度、粉煤灰掺量、硅灰掺量和水胶比等对混凝土盐冻作用下电通量和扩散系数指标的劣化规律。

(1) 15%和25%掺量的粉煤灰能有效降低混凝土的电通量,但10%掺量的粉煤灰混凝土在清水和10%的盐溶液中的电通量提高。硅灰大大降低混凝土电通量值,使混凝土的抗氯离子渗透性由低水平过渡为非

常低的水平。

(2) 水胶比为 0.38 的混凝土经过 50 次冻融循环后,10% 的粉煤灰混凝土在清水和 10% 盐溶液中电通量值提高;硅灰可以在一定程度上降低氯离子电通量。

(3) 粉煤灰能降低混凝土的氯离子扩散系数,硅灰的降低效果比较明显,但超过 8% 时硅灰对混凝土的氯离子扩散系数的影响越来越小。

3. 基于损伤力学和 Fick 第二定律建立混凝土在硫酸盐溶液、氯盐溶液和冻融耦合作用下混凝土劣化模型,通过 SEM 等微观手段监测混凝土劣化过程中微观结构的变化。

本项目的实施对配制适于宁夏灌区工程环境的高性能混凝土具有重大意义,同时有利于提高宁夏灌区水利工程建设的经济效益和社会效益。

目 录

第一章 绪论	001
1.1 研究背景及意义	001
1.2 国内外研究现状	003
1.3 混凝土冻融损伤机理	008
1.4 混凝土硫酸盐侵蚀机理	011
1.5 主要工作	013
1.6 技术路线	015
第二章 试验设计与方案	016
2.1 试验设计	016
2.2 试验方法	021
第三章 混凝土抗压强度试验	025
3.1 标准试件 28d 抗压强度	025
3.2 粉煤灰掺量对 28d 抗压强度的影响	026
3.3 硅灰掺量对 28d 抗压强度的影响	027
3.4 含气量对 28d 抗压强度的影响	028
第四章 抗硫酸盐侵蚀试验	029
4.1 粉煤灰掺量对抗压强度耐蚀系数的影响	029

4.2	硅灰掺量对抗压强度耐蚀系数的影响	030
4.3	含气量对抗压强度耐蚀系数的影响	031
4.4	水胶比对抗压强度耐蚀系数的影响	032
第五章	冻融损伤与硫酸盐侵蚀耦合试验研究	034
5.1	Na_2SO_4 浓度对相对动弹性模量和质量损失率的影响 ...	034
5.2	粉煤灰掺量对相对动弹性模量和质量损失率的影响	044
5.3	硅灰掺量对相对动弹性模量和质量损失率的影响	047
5.4	含气量对相对动弹性模量和质量损失率的影响	050
5.5	水胶比对相对动弹性模量和质量损失率的影响	054
第六章	混凝土电通量试验	057
6.1	粉煤灰对电通量的影响	058
6.2	50 次冻融循环后粉煤灰对混凝土电通量的影响	061
6.3	硅灰对电通量的影响	063
6.4	50 次冻融循环后硅灰对电通量的影响	066
6.5	龄期对硅灰混凝土氯离子电通量的影响	067
6.6	冻融循环和龄期对硅灰混凝土氯离子电通量的影响	069
第七章	矿物掺合料对混凝土氯离子扩散系数的影响	072
7.1	粉煤灰对氯离子扩散系数的影响	073
7.2	硅灰对氯离子扩散系数的影响	075
7.3	矿物掺和料影响混凝土渗透性的机理分析	079
第八章	损伤模型	080
8.1	硫酸盐和冻融耦合作用下相对动弹性模量衰减模型	080
8.2	氯盐和冻融耦合作用下混凝土损伤模型	084

第九章 冻融损伤与盐侵蚀耦合微观试验	088
9.1 冻融损伤与硫酸盐侵蚀耦合微观试验	088
9.2 冻融损伤与氯盐侵蚀耦合微观试验	091
第十章 结论与展望	093
10.1 主要结论	093
10.2 研究展望	094
参考文献	096
后记	103

第一章 绪论

1.1 研究背景及意义

水泥及混凝土是最重要的建筑材料,已是众所周知。自 19 世纪 20 年代,约瑟夫·阿斯普丁发明波特兰水泥至今,混凝土因具有丰富的原材料、低廉的价格、制作工艺简单、造型设计方便、稳定而不易变形等优点被广泛应用于桥梁、大坝、道路、房屋等建筑结构中,已经成为工程中用量最多、不可或缺的人造材料^[1]。在 21 世纪,水泥和混凝土仍是现代基础设施的首选材料。随着现代工业和科技发展的需求以及施工中遇到的各种困难,混凝土的性能要求也在不断被改善和提高。近四五十年,混凝土建筑物过早地损伤、破坏、倒塌事故比比皆是,主要是由于混凝土的耐久性无法达到预期而造成的不良结果^[2]。混凝土的耐久性是指建筑物在设定的服役期限内,面对外部环境的复杂多变性,无需投入大量资金对建筑物的结构进行稳固处理,而仍能保持其强度、使用性和形貌完整的一种性能。混凝土的耐久性除了与混凝土本身的结构密切相关之外,还要根据工程实际中面临的复杂环境和施工方法而定。Mehta 教授于 1991 年在“混凝土耐久性 50 年进展”的演讲中提出,影响砼耐久性的因素根据其对混凝土损伤的严重程度排序为钢筋锈蚀、冻害、物理化学侵蚀^[3]。

我国对混凝土建筑物耐久性方面的研究始于 20 世纪中后期,相

比美国、日本等建筑材料发达国家起步较晚,当时的研究大多聚焦在与混凝土钢筋生锈腐蚀和碳化有关的内容,研究内容相对较单一。1991年,我国建立了研究混凝土的耐久性的专业部门,从最基本的原材料组成着手分析对建筑物的耐久性影响非常严重的抗冻性、抗渗性、抗侵蚀性等各种问题,为混凝土的发展奠定了坚实的基础^[4]。近些年,随着我国向建造“海上大国、强国”的迅速推进以及混凝土工程所面临的复杂多变性的环境,硫酸盐侵蚀、冻融交替、干湿交替等因素已经成为影响混凝土建筑物性能衰退和结构损伤的关键原因,严重影响到建筑物的服役年限。

硫酸盐侵蚀混凝土,由于影响因素的复杂性,会对混凝土建筑物造成非常严重的腐蚀损坏,使混凝土的耐久性受到巨大影响。1892年,米哈埃利斯(Michalis)最先在遭到硫酸盐腐蚀的混凝土中观察到针棒状物质,这种针状或棒状物质称为钙矾石^[5]。硫酸根离子的来源非常广阔,主要存在土壤、地下水以及海水中,含量丰富,侵入混凝土建筑物内部孔隙中,与水泥石中的水化生成物发生反应,伴随有膨胀性产物产生,导致建筑物出现开裂、剥蚀等破坏现象,大大削弱建筑物的强度和黏结性能^[6],使混凝土结构过早地发生损坏而失去使用功能。

另外,研究冻融条件下混凝土建筑物的损坏过程,也是改善和提升建筑物耐久性的一项极其重要内容。依据我国水利科学研究院的解释,冻融损坏是指混凝土在与水接触或潮湿条件下,因为温升温降产生的反复循环,使混凝土建筑物孔隙中的可冻水产生结冰压和渗透压等,当各种压力累积到一起高于混凝土内部的极限承载力时,混凝土建筑物发生从内到外的损坏。在我国的“三北”区域,特别是寒冷冰冻地域,建造的大多数混凝土水利工程会受到不同程度的冻融损坏,而且会出现裂缝和渗透现象,18.8%会遭到冻融破坏,36.2%会遭到水质侵蚀,41%会有钢筋锈蚀胀裂的现象,特别是接触海水的港口海岸工程不仅受到冻融破坏,还会遭受盐侵蚀,破坏比单一的冻害更为严重^[7],进而造成建筑物的

表层剥落甚至产生裂缝。

我国从 21 世纪初已经步入混凝土建筑物的重建与维修并重期,每年所消耗的混凝土高达十多亿立方,所需的维修费用高达数千亿元,高昂的建设费用和维修费用对混凝土服役寿命和耐久性提出了更高要求。考虑到实际工程中的复杂环境,混凝土建筑物在服役过程中会遭受各种各样的环境影响,因此开展多因素耦合作用下混凝土的耐久性分析已经成为当前工程建设领域的一个关键方向^[8]。我国“三北”地区,特别是宁夏灌区,建筑物不仅面临冻害问题,而且面临由于地下水硫酸盐含量高而导致的硫酸盐腐蚀问题^[9],修建的混凝土工程面临硫酸盐与冻融耦合作用时,将会产生更加严重的损坏^[10]。尤其是水工建筑物、道路工程等遭受盐冻破坏现象普遍存在,这种现象直接导致很多建筑物还没达到设定的使用年限就及早地发生损坏,造成人力和财力的极大浪费^[4]。因此,混凝土的盐冻损坏的耦合作用研究对工程实践具有重要意义,同时,也引起了广大研究人员、工程技术人员的高度重视。

1.2 国内外研究现状

国内外学者对混凝土耐久性问题进行了大量的研究,但针对单一破坏因素的研究较多,而常常忽略了影响混凝土性能的多因素共同作用的研究,导致混凝土耐久性问题愈来愈严重^[11]。在我国“三北”区域,尤其是冰冷严寒区域的混凝土工程经常遭受硫酸盐、氯盐和冻融的共同损坏,而探究硫酸盐、氯盐与冻融耦合作用下混凝土的劣化损伤过程,对进一步改善混凝土的抗冻、抗盐侵蚀问题有着建设性的理论指导作用。

1.2.1 硫酸盐冻融腐蚀

近些年,我国很多科研人员针对硫酸盐与冻融耦合作用下混凝土的劣化损伤问题开展了大量的探究并取得了一定的进展。慕儒^[12]等人将

水灰比等级不同的混凝土试件置于 Na_2SO_4 溶液中进行了抗冻性研究,通过试验分析了硫酸钠对试件抗冻性的作用机理,研究了其对等级不同水胶比的试件产生的损伤程度。杨文萃^[13]等人采用快速冻融法将混凝土试件放在浓度为 5%、7%、10% 的 Na_2SO_4 中进行抗冻性试验,结果表明:掺加适量的引气剂能够使试件的抗盐冻性有显著提升。葛勇^[14]等人将非引气和引气的混凝土试件置于水中以及 5% 和 7% 浓度的 Na_2SO_4 中进行抗冻性研究,指出强度等级不同的试件在不同溶液中的抗冻性表现各不相同,掺加适量的引气剂能够使试件的抗盐冻性得到显著的提升。余红发^[15]等人采用快冻法对不同性能的混凝土试件在水中和盐湖中的冻融耐久性和损伤机理进行研究分析,结果表明,试件的抗盐冻性与盐结晶产生膨胀压造成的负效应和盐冰点低延缓产生结冰压产生的正效应有关。苑立冬^[16]等人采用快速冻融法对 W/B 为 0.45 的掺加引气剂混凝土试件在质量分数为 1% 和 5% 的 Na_2SO_4 及水中的抗冻性进行试验研究,得出在不同质量分数的 Na_2SO_4 中冻融对试件造成的损坏程度有所不同。张云清^[17]等人采用快冻法对掺入大量矿物掺和料的混凝土和掺入引气剂的高耐久性混凝土分别在水中和 5% 质量分数的硫酸镁中进行抗冻性试验研究,结果得出性能差异的混凝土在不同的溶液中冻融时,表现出的损伤程度各不相同。安新正^[18]等人对水灰比为 0.44 的混凝土在质量分数 6% 的硫酸钠中分别进行自然干湿交替变化和自然干湿后再经冻融交替变化下的劣化损伤研究,结果表明,与只经过自然干湿交替变化的情况对比,自然干湿后再经冻融交替变化的双重效应加快了试件的损坏。孙丛涛^[19]等人采取快速冻融法探究混凝土试件在盐溶液中的抗冻性,试验分析了不同水胶比、粉煤灰掺量及含气量对试件的抗盐冻性产生的影响。试验结果表明,水胶比对试件的抗盐冻性起主导作用,掺加适量的粉煤灰能使试件满足抗盐冻性要求,同时存在含气量临界值,能够极大地提升试件的抗盐冻性。陈四利^[20]等人对混凝土试件在硫酸盐—冻融耦合条件下的损伤变化规律进行了分

析,结果得出,在冻融前期,冻融的交替变化对试件的损伤负主要责任,而在冻融后期,硫酸盐的化学和物理侵蚀负主要责任,试件的力学性能在双因素的作用下劣化更为严重。张建业^[21]、余红发^[22]对混凝土在硫酸盐—冻融耦合条件下的变化情况进行分析,发现冻融与硫酸盐之间存在交互效应,主要是硫酸盐侵蚀结晶产物可以填充混凝土内部结构的密实性,减小冻融循环引起的孔隙扩展,对冻融膨胀损坏有一定的延缓作用。

国外学者对混凝土受硫酸盐—冻融的问题进行了大量的分析探讨,认为盐浓度处于3%~5%的环境条件时,混凝土的剥蚀表现得最为严重;冻融的交替变化使混凝土产生裂隙,加快硫酸盐的渗透,产生的结晶性物质发生膨胀,加速了建筑物的损坏进程;同时盐溶液会使混凝土内部孔隙的饱水度增大和晶体的性能发生变化,对混凝土的抗冻性能产生抑制作用。Andrzej Cwirzen^[23]等人在研究冻融作用下骨料和水泥浆界面过渡区时发现,由于冻融的交替变化,孔隙最先在界面过渡区不断延展,并加快了孔壁的破裂,水泥浆界面过渡区产生裂隙后,钙矾石晶体将会填充主要的裂隙。D. Cody^[24]等人将混凝土置于硫酸钠溶液中进行连续浸泡、干湿和冻融作用下的膨胀量对比,试验得出,不同作用下引起的膨胀量表现为干湿>冻融>连续浸泡。M. Najimi^[25]等人研究发现在混凝土中掺加矿物掺和料可使抗硫酸盐侵蚀能力得到明显提升。Erik Sehlangen^[26]等人在断裂力学的前提下,用“胶体剥落理论”阐明硫酸盐溶液中冻融损坏,研究得出混凝土的剥蚀量主要与材料的强度、结冰的厚度等有关。Neville Adam^[27]看来,多数人对混凝土遭受硫酸盐侵蚀的分析还停留在不成熟、混乱的阶段。他认为当下对硫酸盐侵蚀混凝土的探究多数集中在侵蚀机理的分析,而对水胶比、矿物掺料、侵蚀溶液浓度等因素以及干湿、冻融等条件共同作用下混凝土的劣化损伤分析较少,还没有形成系统且明确的认识。

1.2.2 氯盐冻融腐蚀

在国际上,许多专家和学者开始注意混凝土的耐久性与寿命预测问题,欧洲的 Duracrete 项目以碳化或氯离子扩散引起的钢筋锈蚀为主,建立了一套相关完整的耐久性评价体系,具体了相应的寿命预测方法,在当今混凝土的耐久性问题上发挥了重要作用^[28]。据各项研究资料表明,钢筋混凝土结构在服役期间会受到多种暴露条件的侵蚀,例如来自海洋中大量的氯离子、冬季使用的除冰盐、一定数量的盐湖和大面积的盐碱地,在这些恶劣环境中存在着最危险的侵蚀介质氯盐,是导致混凝土结构内部的钢筋锈蚀进而引起构件失效的重要原因之一。

氯离子对混凝土结构耐久性所造成的危害是巨大的,存在于孔隙溶液中的自由氯离子能对钢筋产生严重的锈蚀作用,而且随着冻融循环的次数的增加,加剧了氯离子扩散,使混凝土的抗腐蚀性更差,因而耐久性受到严重影响。在 Neville Adam^[29]看来,当前对混凝土氯盐腐蚀的研究集中在单一因素下的损伤机理的探讨,但对温度、水胶比、矿物掺和料、腐蚀溶液的浓度及冻融循环、长期浸泡等因素共同作用下损伤破坏有相对较少的研究,而且还没有形成系统且明确的认识。Swamy^[30]研究了硅灰对混凝土抗氯离子渗透性能影响规律,发现掺入硅灰可以明显提高混凝土的抗氯离子渗透性,但 Azari^[31]等在做了同样试验,却发现硅灰的影响效果并不明显。Ahmed^[32]等为了研究硅灰对混凝土的抗氯离子渗透能力的影响,并得出硅灰掺量在 10% 以内时效果较佳,大掺量的硅灰使其火山灰效应会间接影响与矿渣共同作用的后期水化反应。

随着人们对引起混凝土在高寒地区和海洋领域破坏因素的认识加深,人们已经重视到冻融循环和氯离子侵蚀作用下混凝土耐久性问题,国外学者就氯离子传输机制和冻融循环混凝土破坏形态做了不少研究工作。国内的一些学者也开展了一些关于混凝土在冻融循环和氯离子腐蚀破坏、龄期修复作用的深入研究。

陈浩宇^[33]通过检测除冰盐环境中撒盐次数测定混凝土耐久性,实验表明撒盐次数增多对混凝土的破坏作用越明显。在相同的除冰盐暴露环境下,高性能混凝土比普通混凝土内部的自由氯离子浓度更低,对恶劣的环境有更强的适应能力。

洪雷^[34]测定不同强度的高性能混凝土在冻融循环和不同龄期综合作用下氯离子扩散系数,对我国北方寒冷地区环境进行模拟,利用 Fick 定律计算使用寿命为 100 年的混凝土保护层厚度。研究表明:龄期对混凝土损伤有修复作用,冻融循环加速混凝土劣化,测定的 56d 和 90d 氯离子扩散系数比标准养护情况下明显偏小。

郭春兴^[35]等试验研究了硅灰(SF)和粉煤灰(FA)复掺对混凝土抗氯离子渗透性能的影响,试验结果表明:硅灰掺量 5%、粉煤灰掺量 30% 大大改善混凝土的抗氯离子渗透效果,龄期对其改善幅度相差不大,但结果明显比单掺 FA 与 SF 两种掺和料好。

施惠生^[36]等根据美国 ASTM C 1202 — 97 标准对活性粉末混凝土进行库伦试验,实验中得出活性粉末混凝土材料的结构密实,混凝土的渗透性比其他品种的水泥基材料效果显著,其中对材料有主要促进作用的是活性粉末中的硅粉,试验通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜等多种微观结构的分析,证明了以上的观点。

汪振双^[37]为了分析粉煤灰对混凝土抗氯离子渗透性的影响,粉煤灰等量替代 10%、20% 和 30% 的水泥,分别进行冻融循环试验,通过与普通混凝土的结果对比发现,水胶比为 0.35 的混凝土随着粉煤灰掺量的增加,抗渗性能得到提高,而抗冻性则先提高后降低。当水胶比为 0.42 时抗渗性能随着粉煤灰掺量的增加提高,抗冻性则明显降低。

王彩文^[38]研究分析粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性能的影响规律,并进行电镜和压汞测孔微观分析,结果表明:在不同的龄期作用下,粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性影响不同;龄期 7d 时随加入粉煤灰量的逐渐增加,抗氯离子渗透性能在一定程度下缓慢增强;28 d 和

56 d 龄期时加入的粉煤灰小于 40%，混凝土的抗氯离子渗透性能随粉煤灰增加逐渐增强，粉煤灰掺量超过 40% 后，电通量值随粉煤灰掺量增加逐渐增大，可以得出粉煤灰掺量为 40% 是混凝土抗氯离子渗透性能的极限值。

彭小芹^[39]等采用 ASTM C1202—97 方法测定混凝土氯离子电通量及渗透等级，主要研究矿渣、粉煤灰在单掺和不同比例复掺时，对低水胶比混凝土渗透性的影响规律，实验结果显示：矿物掺和料可有效改善低水胶比的混凝土抗氯离子渗透性能，当复掺粉煤灰和矿渣时，混凝土的氯离子渗透等级随着矿渣比例的增加逐渐降低。

谢友均^[40]采用国际标准推荐的快速试验方法——直流电量法，研究分析了水胶比、粉煤灰和硅粉两种矿物掺和料对混凝土力学性能和渗透性的影响。试验结果表明：混凝土 6h 库仑电量随着水胶比的降低逐渐减少，但不能有效地提高混凝土抗氯离子渗透能力。粉煤灰单掺对混凝土渗透性有好的影响，混凝土的渗透能力随粉煤灰掺量的增加逐渐降低，硅灰和粉煤灰复掺比单掺硅灰可以显著降低混凝土 6h 电通量。

郭演川等^[41]、王军强等^[42]、陈好等^[43]、王月^[44]也研究了在冻融循环作用下矿物掺和料对水泥混凝土的抗氯离子渗透和耐久性影响。

由于我国的西北寒冷地区的地下水、土壤中硫酸根离子和氯离子含量非常高，目前对硫酸盐、氯盐和冻融循环耦合作用下混凝土的劣化研究受到研究学者的格外关注，因此为提高混凝土的耐久性，减少额外的损失，对混凝土在硫酸盐、氯盐与冻融耦合作用下的劣化损伤进行深入探究尤为必要。

1.3 混凝土冻融损伤机理

1.3.1 冻融损伤机理分析

在结冰温度下，孔隙中含有可冻水和不可冻水，由于可冻水结冰造