

Composiciones de fritas

Tipos de fritas

Existen diferentes criterios de clasificación de fritas, hasta el punto de que cada empresa fabricante suele clasificar sus fritas en base a los suyos propios. Aquí se muestran tres criterios de clasificación comúnmente empleados:

Criterio 1.	Criterio 2.	Criterio 3.
<ul style="list-style-type: none"> - Fritas blancas. - Fritas transparentes. <ul style="list-style-type: none"> - De alto punto de fusión. - De bajo punto de fusión. - Coloreadas en fusión. - De alto contenido en plomo. - De alto contenido en plomo y boro. - De alto contenido en plomo y otros elementos. - Fritas transparentes mates de cinc. - Fritas transparentes mates de calcio. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fritas fundentes. - Fritas con plomo. - Fritas sin plomo. - Fritas opacificadas con circonio. - Fritas coloreadas en fusión. 	<ul style="list-style-type: none"> - Silicatos de plomo. - Silicatos de plomo y boro. - Fritas de plomo, sin cinc, con alcalinos, alcalinotérreos y boro. - Fritas de plomo, con cinc, alcalinos, alcalinotérreos y boro. - Fritas alcalinas, sin cinc ni plomo, con alcalinotérreos y boro. - Fritas de cinc, sin plomo, con alcalinos, alcalinotérreos y boro. - Fritas de circonio. - Fritas sin boro.

Algunas composiciones estándar de fritas

A título de ejemplo, se muestran a continuación algunas composiciones ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾, en notación Seger, de fritas. Se trata de composiciones estándar para algunos tipos de fritas muy empleadas en la industria cerámica. Lógicamente, las composiciones de las fritas comerciales pueden tener algunas diferencias con las que aquí se muestran:

Tipo de frita.		Composición		
Monosilicatos de plomo		PbO - 1		SiO ₂ - 1
		PbO - 1	Al ₂ O ₃ - 0,1	SiO ₂ - 1
Bisilicatos de plomo		PbO - 1		SiO ₂ - 2
		PbO - 1	Al ₂ O ₃ - 0,1	SiO ₂ - 2
Borosilicatos de plomo		PbO - 1		SiO ₂ - 1,090 B ₂ O ₃ - 0,265
		PbO - 1		SiO ₂ - 1,5 B ₂ O ₃ - 0,5
		PbO - 1		SiO ₂ - 2 B ₂ O ₃ - 1
Borosilicatos sin plomo		Na ₂ O - 0,642 K ₂ O - 0,065 CaO - 0,293	Al ₂ O ₃ - 0,095	SiO ₂ - 3,031 B ₂ O ₃ - 0,099
Transparentes sin plomo	Borato de cal	Na ₂ O - 0,34 K ₂ O - 0,04 CaO - 0,62	Al ₂ O ₃ - 0,19	SiO ₂ - 1,19 B ₂ O ₃ - 1,00
	Borato de calcio y bario	CaO - 0,75 BaO - 0,25	Al ₂ O ₃ - 0,83	SiO ₂ - 7,14 B ₂ O ₃ - 2,53
	Fundente de bario y cinc	BaO - 0,50 ZnO - 0,50	Al ₂ O ₃ - 0,10	SiO ₂ - 1,40
	Fundente de calcio y cinc	Na ₂ O - 0,10 K ₂ O - 0,10 CaO - 0,45 MgO - 0,09 BaO - 0,06 ZnO - 0,20	Al ₂ O ₃ - 0,10	SiO ₂ - 1,58 B ₂ O ₃ - 0,08

Tipo de fritas.	Composición		
Transparentes brillantes	Na ₂ O - 0,030 K ₂ O - 0,115 CaO - 0,495 ZnO - 0,360	Al ₂ O ₃ - 0,213	SiO ₂ - 2,252 B ₂ O ₃ - 0,100
	Na ₂ O - 0,160 K ₂ O - 0,233 CaO - 0,607	Al ₂ O ₃ - 0,571	SiO ₂ - 4,370 B ₂ O ₃ - 1,005
Opacas: blancos de circonio	Na ₂ O - 0,35 CaO - 0,65	Al ₂ O ₃ - 0,25	SiO ₂ - 3,51 B ₂ O ₃ - 0,31 ZrO ₂ - 0,32
	Na ₂ O - 0,27 K ₂ O - 0,11 CaO - 0,41 MgO - 0,08 PbO - 0,01 ZnO - 0,12	Al ₂ O ₃ - 0,19	SiO ₂ - 3,16 B ₂ O ₃ - 0,28 ZrO ₂ - 0,27
	Na ₂ O - 0,27 K ₂ O - 0,04 CaO - 0,53 MgO - 0,08 ZnO - 0,08	Al ₂ O ₃ - 0,20	SiO ₂ - 3,16 B ₂ O ₃ - 0,38 ZrO ₂ - 0,32
	Na ₂ O - 0,017 K ₂ O - 0,118 CaO - 0,390 MgO - 0,192 ZnO - 0,282	Al ₂ O ₃ - 0,118	SiO ₂ - 2,022 ZrO ₂ - 0,132
Mates de cal	CaO - 0,80 PbO - 0,20	Al ₂ O ₃ - 0,10	SiO ₂ - 1,80 B ₂ O ₃ - 0,30
	K ₂ O - 0,10 CaO - 0,75 PbO - 0,15	Al ₂ O ₃ - 0,10	SiO ₂ - 2,00 B ₂ O ₃ - 0,25
	Na ₂ O - 0,07 K ₂ O - 0,02 CaO - 0,85 MgO - 0,06	Al ₂ O ₃ - 0,19	SiO ₂ - 2,07 B ₂ O ₃ - 0,38 ZrO ₂ - 0,21
Mates de cinc	Na ₂ O - 0,20 CaO - 0,40 ZnO - 0,40	Al ₂ O ₃ - 0,15	SiO ₂ - 1,70 B ₂ O ₃ - 0,35
	Na ₂ O - 0,21 K ₂ O - 0,14 ZnO - 0,65	Al ₂ O ₃ - 0,16	SiO ₂ - 1,40 B ₂ O ₃ - 1,20

Puedes acceder a una gran cantidad de composiciones de fritas comerciales en:

<https://digitalfire.com/4sight/material/frits.html>

MATTHES, W.E. "Vidriados cerámicos". Pgs. 463 – 472. Ed. Omega. Barcelona, 1990.

Los **silicatos** y **borosilicatos de plomo** son fritas de muy alta fundencia y elevado coeficiente de dilatación. Tienen una baja resistencia mecánica y química. Cuando el plomo es el fundente principal suelen dar vidriados brillantes y transparentes con buenos desarrollos de color. Los borosilicatos son muy fundentes y muy agresivos con el soporte y con los pigmentos colorantes durante el proceso de cocción ya que tienen una baja viscosidad en fundido. Los borosilicatos tienen tendencia a dar aspectos iridiscentes por inmiscibilidad de fases líquidas ⁽⁴⁾ (figura 2). Puede rebajarse la fundencia y la viscosidad en fundido de ambos tipos de fritas añadiendo sobre 0,1 moles (en Seger) de alúmina, lo que también hace que mejore su resistencia mecánica y química. En la figura 1 se muestra un botón de fusión a 960 °C de un monosilicato de plomo endurecido con un 3 % en peso de alúmina.

Figura 2. Botón de fusión a 960 °C de un monosilicato de plomo endurecido con un 3 % en peso de alúmina
Fotografía: Ana Monferrer.



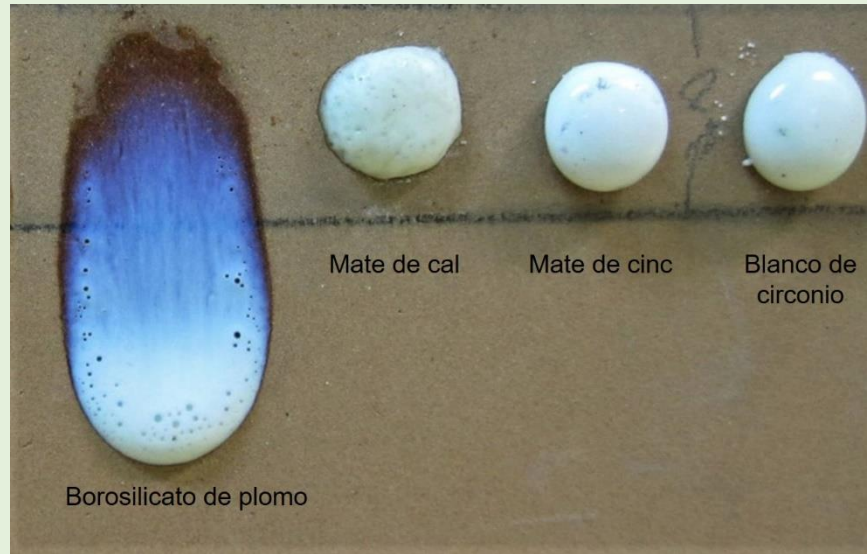


Figura 2. Botones de fusión a 960 °C de fritas.
Fotografía: Ana Monferrer.

Dentro del grupo de las **fritas fundentes sin plomo** se encuentran una gran cantidad de fritas borácicas, boratos alcalinos, boratos de cal, fundentes de cinc, etc. que surgieron de la necesidad de sustituir el plomo a causa de su elevada toxicidad. Consiguen un buen desarrollo de color aunque un poco más apagado que las de plomo, que, como se sabe, permiten un magnífico desarrollo de los colores ⁽⁵⁾.

Existe una amplia gama de **fritas transparentes brillantes** que se emplean como recubrimiento vítreo en vajilas para lo que deben poseer una elevada resistencia química, no presentar cuarteo y no interferir en el desarrollo de los colores bajo cubierta ⁽³⁾.

Las **fritas opacas blancas** se opacifican con silicato de circonio. Son los denominados "*blancos de circonio*" (figura 2). Son fritas blancas, brillantes y muy viscosas. Su intervalo de cocción es muy amplio. Suelen tener entre un 10 y un 14 % en peso de ZrO_2 en sus análisis químicos.

Dos grupos importantes de **fritas mate** (figura 2) son los **mates de cal** y los **mates de cinc**. Ambas incorporan en su composición importantes cantidades de CaO o de ZnO y pueden ser con o sin plomo. Los **mates de cal** son fritas duras y viscosas algo opacificadas. Su efecto mate se debe principalmente a la cristalización de la wollastonita ($CaO \cdot SiO_2$). Los mates de cinc presentan una textura aterciopelada característica. Su efecto mate se debe a la cristalización de willemita ($ZnO \cdot SiO_2$). En ambas fritas, la adición de pequeños porcentajes de ZrO_2 favorece la opacidad a la vez que las dota de una mayor resistencia química.

¿Quieres saber más?

Composiciones de fritas empleadas para la fabricación de baldosas cerámicas

Uno de los principales subsectores de fabricación de productos cerámicos es el de la fabricación de baldosas. En España, este subsector representa la tercera industria que mayor superávit aporta a la balanza comercial, con unas ventas totales que en 2018 (últimos datos publicados) fueron de 2727. En 2018 la producción del subsector fue de 530 millones de metros cuadrados ⁽⁶⁾.

Una de las principales características del sector cerámico español es la alta concentración geográfica de la industria de fabricación de baldosas en la provincia de Castellón donde se concentra aproximadamente el 94% de la producción nacional y donde se ubica el 80% de las empresas del sector.

En su conjunto, se estima que el sector cerámico español da empleo directo a unos 15.400 trabajadores (*).

Estas empresas son abastecidas por el importante subsector de fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos, también concentrado mayoritariamente en la provincia de Castellón, que es líder en innovación

tecnológica y que facturó en 2019 1.327 millones de euros. Este subsector da empleo directo a 3876 trabajadores (datos de 2019) ⁽⁷⁾.

Es fácil entender, con estos datos, que gran parte de los esfuerzos en i+d+i en el campo de la tecnología cerámica han ido dirigidos al desarrollo de nuevos productos cerámicos, es especial en el campo de las fritas, esmaltes y pigmentos.

A continuación se muestran las características ⁽⁴⁾ de fritas empleadas en la fabricación de baldosas cerámicas. Algunas de estas fritas tienen aplicación también para la fabricación de otros productos.

1. Fritas para bicocción tradicional.

Los productos fabricados son principalmente revestimientos de formatos medianos y pequeños. Estas fritas funden a bajas temperaturas (sobre 950 °C) con ciclos de cocción largos.

Las **fritas transparentes** para bicocción han sido tradicionalmente fritas plúmbicas, aunque se ha ido tendiendo a reducir el contenido en plomo a causa de su elevada toxicidad, reemplazándose por boro, alcalinos y alcalinotérreos.

Las **fritas opacas** tienen unas composiciones similares, con la adición de hasta un 14 % en peso ZrO₂.

2. Fritas para bicocción rápida.

La bicocción rápida supone ciclos de cocción muy cortos, del orden de 40 minutos, a una temperatura máxima de unos 1050 °C y con apenas 2 minutos de permanencia. Con estas condiciones de cocción, se requieren fritas fundentes con muy bajas viscosidades en fundido.

Las **fritas transparentes** tienen superficies lisas y brillantes y, debido a que deben incorporar fundentes a su composición, pueden tener una resistencia baja al ataque químico.

Las **fritas opacas** necesitan una mayor cantidad de ZrO₂ en la composición.

3. Fritas para esmaltes brillantes de monoporosa.

El conjunto de baldosas cerámicas de revestimiento, es decir, porosas con una absorción de agua superior al 10 %, obtenidas por monococción se conocen como "*monoporosa*". Los esmaltes aplicados deben madurar sobre soportes con un 10 -12 % de carbonatos en ciclos rápidos (entre 35 y 50 minutos) a temperaturas entre 1080 y 1100 °C. La desgasificación de los carbonatos del soporte se produce entre 720 y 900 °C por lo que debe facilitarse este abundante desprendimiento gaseoso a través del esmalte para lo cual es conveniente que la temperatura de sellado de las fritas que componen el esmalte sea superior a 900 °C. Es decir la fusión y maduración del esmalte debe realizarse en un intervalo de temperaturas muy reducido. Para conseguir esto, estas fritas utilizan los óxidos de CaO y ZnO como fundentes mayoritarios en proporciones elevadas ya que estos óxidos aumentan la temperatura de sellado pero, cuando el esmalte inicia la fusión le confieren una viscosidad suficientemente baja para que la maduración se pueda realizar suficientemente. Por otra parte, el porcentaje de alcalinos, PbO y B₂O₃ ha de ser menor que en la fritas transparentes de bicocción debido a que estos óxidos disminuyen la temperatura de sellado.

En las **fritas transparentes** se incrementa en lo posible el contenido de alúmina y se disminuye el de B₂O₃ para evitar la separación de líquidos inmiscibles durante la cocción.

En las **fritas opacas** esta separación puede ser beneficiosa. Se opacifican también con ZrO₂

4. Fritas mate para monoporosa.

Ya se ha indicado que existen dos tipos de mates comúnmente empleados en esmaltes cerámicos: los mates de cal y los mates de cinc. Ambos mates se consiguen por la desvitrificación de wollastonita (CaO·SiO₂) y willemita (ZnO·SiO₂) respectivamente. Este tipo de fritas se emplean también para esmaltes mate de monoporosa. Otras fritas mate menos empleadas, por cuestiones medioambientales, son los mates de bario y los mates de bario y cinc.

5. Fritas para pavimentos de gres y gres porcelánico.

Estos productos se fabrican también con ciclos de cocción muy cortos (máximo 50 minutos) y a temperaturas superiores a la monoporosa (1130 °C a 1160 °C el gres y 1180 °C a 1200 °C el gres porcelánico); y además se exige a los vidriados una mayor resistencia mecánica y química. Por tanto estas fritas deben incorporar en su composición óxidos refractarios como SiO₂ y Al₂O₃ y/o favorecer la cristalización de fases que mejoren dichas propiedades. En concreto, las **fritas para gres porcelánico esmaltado** poseen altos porcentajes de Al₂O₃ (del 10 al 15 % en peso), de SiO₂ (de 55 a 65 % en peso) y bajos porcentajes de alcalinos (inferior al 4 %) ⁽⁸⁾.

Los esmaltes de gres y gres porcelánico no están compuestos únicamente por fritas ya que suelen incorporar materias primas al molino para conseguir las exigentes propiedades de estos productos.

(*) Puedes consultar los datos estimados de 2019 en <https://cevisamadossier.tileofspain.com/es/documentos/>

Bibliografía

- (1) GALINDO, R. *"Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos"*. Ed. Faenza Editrice Ibérica. Castellón, 1994.
- (2) <https://digitalfire.com/4sight/material/frits.html> [Consulta 17-03-2020]
- (3) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). *"Introducción a los esmaltes cerámicos"*. Faenza Editrice. (sf).
- (4) CANTAVELLA, M. *"Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes"*. Pgs. 74-91. Ed. Conselleria d'Educació. Generalitat Valenciana. València, 2010.
- (5) ENRIQUE NAVARRO, J.E.; NEGRE MEDALL, F. *"Tecnología cerámica. Vol. 5. Esmaltes cerámicos"*. Universidad de Valencia. València, 1985.
- (6) <https://www.ascer.es/sectorDatos.aspx?lang=es-ES> [Consulta 21/03/2020].
- (7) <https://www.anffecc.com/es/cifras-del-sector> [Consulta 21/03/2020].
- (8) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). *"Introducción a los esmaltes cerámicos"*. Pg 79. Faenza Editrice. (sf).