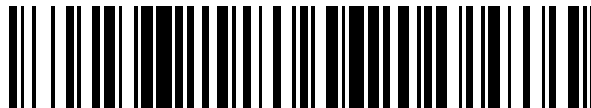


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 492**

51 Int. Cl.:

C01B 21/068 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09768071 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2376375**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un nitruro de silicio muy puro**

30 Prioridad:

13.12.2008 DE 102008062177

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.01.2014

73 Titular/es:

**ALZCHEM AG (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

SCHROLL, GEORG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 438 492 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un nitruro de silicio muy puro

Es objeto del presente invento un procedimiento de dos etapas para la preparación de un nitruro de silicio muy puro por nitrogenación (= azotación) con un polvo de silicio metálico.

- 5 Un polvo de nitruro de silicio constituye un material de partida técnicamente importante para la producción de materiales cerámicos con una alta estabilidad térmica y frente a la corrosión así como con una alta resistencia mecánica. Este material encuentra uso en particular para la producción de unas piezas que están sometidas a fuertes cargas térmicas. Así, el nitruro de silicio se emplea en particular en la construcción de motores y turbinas o para la producción de equipos químicos. En la industria metalúrgica, el nitruro de silicio es un importante
10 componente de canales de colada, cucharas de colada, piqueras de sangría, así como crisoles de fusión, etc.

Las propiedades de los objetos conformados a base de nitruro de silicio se determinan ampliamente por la pureza de los mismos.

De un modo correspondiente al estado de la técnica, ya se ha desarrollado un gran número de procedimientos para la preparación de nitruro de silicio muy puro, que se pueden clasificar en cuatro variantes de procedimiento.

- 15 Especialmente muchos procedimientos se ocupan de la descomposición térmica del tetracloruro de silicio o de clorosilanos en presencia de amoníaco o de mezclas de hidrógeno y nitrógeno.

Así, por ejemplo, de acuerdo con el documento de solicitud de patente europea EP 365 295 A1, se produce un polvo cristalino de nitruro de silicio mediante una reacción en fase gaseosa de amoníaco con un silano a unas temperaturas de 900 a 1.450 °C.

- 20 A partir del documento de patente de los EE.UU. US 4.122.155 se conoce un procedimiento para la producción de un polvo amorfo de nitruro de silicio, en el que se hacen reaccionar unos silanos y amoníaco en el intervalo de temperaturas de 600 a 1.000 °C y a continuación el producto amorfo de reacción se calcina a una temperatura de por lo menos 1.100 °C, para producir de esta manera un polvo ultrafino de nitruro de silicio con una alta pureza.

- 25 De acuerdo con el documento de publicación de solicitud de patente japonesa JP 06-345412, un complejo muy puro de nitruro de silicio y carburo de silicio se prepara mediante el recurso de que se descomponen térmicamente unos compuestos de organosilicio, tales como p.ej. el hexametil-disilazano. El correspondiente producto de reacción se utiliza para la producción de supraconductores.

Las patentes de los EE.UU. 4.952.715 así como 5.008.422 describen la descomposición térmica de unos polisilazanos, resultando unas mezclas de nitruro de silicio, carburo de silicio y eventualmente oxinitruro de silicio.

- 30 En todas estas variantes de procedimiento es desventajoso el hecho de que se debe de trabajar con amoníaco, lo que desde un punto de vista técnico es extremadamente difícil y está vinculado con unas especiales medidas técnicas de seguridad. La otra alternativa, es decir la preparación de nitruro de silicio partiendo de compuestos de organosilicio, tales como p.ej. silazanos, debe de ser considerada como técnicamente muy costosa y complicada y antieconómica para la preparación a gran escala técnica de nitruro de silicio.

- 35 Algo similar ocurre con la segunda variante de procedimiento, a saber la precipitación y la descomposición térmica de una diimida de silicio.

Así, por ejemplo, en el documento de patente europea 479 050 se describe una diimida de silicio con un contenido de carbono de como máximo 0,5 % en peso y con un contenido de cloro de como máximo 20 ppm (partes por millón), que se convierte químicamente en nitruro de silicio en una atmósfera que contiene nitrógeno.

- 40 Se debe de considerar como especialmente desventajoso en este caso el hecho de que la diimida de silicio se debe de preparar por reacción de tetracloruro de silicio o sulfuro de silicio con amoníaco líquido o gaseoso, lo cual, en la escala técnica, solamente se puede realizar con un gran gasto en aparatos.

- 45 Las mismas desventajas las tiene el procedimiento de acuerdo con la patente de los EE.UU. 4.405.589, que divulga un procedimiento para la producción de un polvo de nitruro de silicio, en el que en primer lugar se hace reaccionar un cloroalquilsilano con amoníaco en la fase líquida o gaseosa y a continuación la resultante diimida de silicio se calcina en el intervalo de temperaturas de 1.200 hasta 1.700 °C en una atmósfera de un gas inerte.

En el caso de la tercera variante de procedimiento se trata de la reducción carbotérmica de unos materiales que contienen dióxido de silicio en presencia de nitrógeno.

5 Así, por ejemplo, en el documento de publicación de solicitud de patente japonesa JP 60-122706 se divulga la producción de un polvo de nitruro de silicio, en la que se calcina una mezcla a base de dióxido de silicio con carbono y nitruro de silicio en una atmósfera de gas inerte, que se compone de nitrógeno.

A partir de la patente de los EE.UU. 5.378.666 se conoce la producción de partículas de nitruro de silicio libres de los monocristales conocidos como whisker, que se obtienen por reacción de SiO₂ y carbono en una matriz porosa que contiene carbono.

10 Por lo demás, en el documento de patente de los EE.UU. 5.662.875 se describe un procedimiento continuo para la preparación de un nitruro de silicio en forma de finas partículas, en el que se hacen reaccionar dióxido de silicio y carbono en una atmósfera que contiene nitrógeno en presencia de cristales de inoculación.

15 Las desventajas de esta variante de procedimiento consisten en lo esencial en el hecho de que se debe de partir de unos materiales de partida relativamente puros y de que las condiciones de reacción se deben de controlar con exactitud, con el fin de evitar la formación del indeseado producto secundario carburo de silicio. Además de ello, los correspondientes productos finales contienen apreciables cantidades de carbono y oxígeno.

La cuarta variante de procedimiento para la preparación de nitruro de silicio la constituye la nitrogenación de un polvo de silicio, que es apropiada sobre todo para la producción a gran escala técnica de un polvo de nitruro de silicio.

20 De un modo correspondiente a la solicitud de patente japonesa JP 06-219715 se describe la producción de un polvo muy puro de nitruro de silicio con un alto contenido de la fase α, en la que un polvo de silicio metálico se lleva a reacción con nitrógeno en presencia de óxido de calcio. En el caso de esta variante de procedimiento, es desventajoso el hecho de que el correspondiente polvo de nitruro de silicio tiene un contenido relativamente alto de calcio y de que la eliminación del calcio significa un gasto técnico adicional.

25 La preparación directa de nitruro de silicio por reacción de silicio y nitrógeno sin otros aditivos adicionales es conocida por ejemplo a partir del documento de patente europea EP 377 132 B1. En este caso, en la primera etapa de reacción un polvo de silicio se hace reaccionar con nitrógeno a 1.000 hasta 1.800 °C hasta llegar a un contenido de nitrógeno de 5 a 25 % en peso, y el producto parcialmente nitrogenado se termina de nitrogenar en una segunda etapa de reacción a 1.100 hasta 1.600 °C en una mezcla de nitrógeno y un gas inerte. Con ayuda de este procedimiento se pueden conseguir solamente unos grados de pureza de como máximo 99,8 %.

30 El presente invento se basó por lo tanto en la misión de desarrollar un procedimiento para la preparación de un nitruro de silicio muy puro, que no tenga las mencionadas desventajas correspondientes al estado de la técnica, sino que, de un modo técnicamente sencillo y barato, haga posible la preparación de un nitruro de silicio muy puro.

El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que

35 a) se hace reaccionar un silicio muy puro con nitrógeno en un horno tubular rotatorio con una primera zona de temperaturas de 1.150 a 1.250 °C y con por lo menos otra zona de temperaturas de 1.250 a 1.350 °C en presencia de una mezcla gaseosa, que se compone de argón e hidrógeno, hasta llegar a un contenido de nitrógeno de 10 a 30 % en peso, y

40 b) el producto parcialmente nitrogenado procedente de la etapa a) se hace reaccionar en un horno de cámaras o de asentamiento, en un lecho en reposo, a 1.100 hasta 1.450 °C, con una mezcla de nitrógeno y eventualmente argón y/o eventualmente hidrógeno, de manera preferida con una mezcla de nitrógeno y argón y eventualmente con hidrógeno, hasta la terminación de la recepción de nitrógeno.

Se ha mostrado de una manera sorprendente que, con ayuda del procedimiento conforme al invento, se puede preparar de una manera técnicamente sencilla un nitruro de silicio muy puro con una pureza de > 99,9 %.

45 En el caso del procedimiento correspondiente al presente invento, el silicio es nitrogenado en dos etapas. En la primera etapa a) de reacción se hace reaccionar un silicio muy puro con nitrógeno en un horno tubular rotatorio hasta llegar a un contenido de nitrógeno de 10 a 30 % en peso, de manera preferida de 15 a 20 % en peso.

50 El silicio muy puro debería tener en este caso una pureza de preferiblemente > 99,9 %, en particular de > 99,99 %. Las impurezas metálicas en el silicio deberían ascender en este caso en particular a < 100 ppm y de manera preferida a < 50 ppm.

El tamaño de partículas del polvo de silicio empleado se puede hacer variar dentro de amplios límites, pero se ha manifestado como especialmente ventajoso emplear un polvo de silicio con un tamaño de granos de < 100 µm, de manera preferida de 1 µm a 50 µm y en particular de < 20 µm.

5 Se ha de considerar como esencial para el invento que la nitrogenación parcial en la etapa a) se lleve a cabo en un horno tubular rotatorio, que tiene una primera zona de temperaturas de 1.150 a 1.250 °C y por lo menos otra zona de temperaturas de 1.250 a 1.350 °C, poseyendo de manera preferida cada una de las otras zonas de temperaturas en cada caso unas temperaturas más altas que la precedente zona de temperaturas. De manera preferida, cada otra subsiguiente zona de temperaturas tiene una temperatura más alta en por lo menos 5 °C, en particular una temperatura más alta en por lo menos 10 °C, que la zona de temperaturas que en cada caso le precede. De
10 acuerdo con una forma preferida de realización, el horno tubular rotatorio posee una primera zona de temperaturas de 1.150 a 1.250 °C y otras dos zonas de temperaturas de 1.250 a 1.350 °C.

Con ayuda de esta variante de procedimiento se garantiza que el calor de reacción, como consecuencia de la reacción exotérmica, sea entregado inmediatamente al horno tubular y por consiguiente se evite ampliamente un sobrecalentamiento del producto de reacción.

15 La nitrogenación parcial en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de una mezcla gaseosa, que se compone de argón e hidrógeno, siendo el contenido de argón, en particular, de 5 a 30 % en volumen y de manera especialmente preferida de 10 a 20 % en volumen, referido al contenido de nitrógeno.

La proporción de hidrógeno se ajusta en la etapa a) de manera preferida a 1 hasta 10 % en volumen y de manera especialmente preferida a 3 hasta 7 % en volumen, referida a la suma de nitrógeno y argón.

20 En una forma preferida de realización, junto a las sustancias de partida silicio y nitrógeno y a la mezcla gaseosa que se compone de argón e hidrógeno, no está presente ninguna otra sustancia en la reacción en la etapa a). En otra forma preferida de realización, la reacción de acuerdo con la etapa a) se lleva a cabo en cualquier caso en ausencia de óxido de calcio.

25 Las condiciones de reacción en lo que se refiere a la presión en la etapa de reacción a) son relativamente no críticas pero se ha manifestado como especialmente ventajoso llevar a cabo la nitrogenación parcial en un horno tubular rotatorio en el intervalo de presiones de 1,01 a 1,8 bares, en particular de 1,1 a 1,7 bares. Mediante este uso de una ligera sobrepresión se evitan en particular los problemas de estanqueidad en el horno tubular rotatorio.

30 El período de tiempo de permanencia del polvo de silicio en la etapa de reacción a) puede variar muy grandemente en dependencia del tamaño del horno tubular rotatorio y de la velocidad de paso del silicio a su través. Por regla general, el periodo de tiempo de permanencia del polvo de silicio en la etapa de reacción a) está situado en 60 hasta 180 minutos, de manera preferida en 90 hasta 180 minutos. De manera preferida, en este caso el período de tiempo de permanencia en cada una de la primera y las otras zonas de temperaturas es por lo menos de 5 minutos y en particular de por lo menos 10 minutos y de manera sumamente preferida de por lo menos 20 minutos.

35 En la segunda etapa de reacción b) el producto parcialmente nitrogenado procedente de la etapa a) se hace reaccionar en un horno de cámaras o de asentamiento en un lecho en reposo, a 1.100 hasta 1.450 °C en presencia de una mezcla gaseosa, que se compone de nitrógeno, argón y eventualmente hidrógeno.

En una forma preferida de realización, junto a las sustancias de partida, el producto parcialmente nitrogenado procedente de la etapa a) y el nitrógeno así como junto a la mezcla gaseosa, que se compone de nitrógeno, eventualmente argón y/o eventualmente hidrógeno, no está presente en la etapa b) ninguna otra sustancia.

40 En este caso, la nitrogenación se prosigue durante tanto tiempo hasta que el consumo de nitrógeno por unidad de tiempo haya disminuido prácticamente hasta cero, de manera tal que el producto haya reaccionado a fondo totalmente y haya alcanzado un contenido de nitrógeno de 39,5 %. De acuerdo con una preferida forma de realización, la proporción de nitrógeno en la etapa b) en el gas de reacción se ajusta en primer lugar a 20 hasta
45 80 % en volumen y luego se aumenta de un modo correspondiente a la prescripción de reacción hasta 100 % en volumen de nitrógeno.

De manera preferida, por consiguiente, en primer lugar se emplea una mezcla que se compone de nitrógeno, argón y eventualmente hidrógeno, y en el transcurso de la reacción ésta se reemplaza luego por hasta 100 % en volumen de nitrógeno.

50 La proporción de hidrógeno en la etapa b) puede ser de manera preferida hasta de 10 % en volumen, en particular de 1 % en volumen a 8 % en volumen, referida a la suma de nitrógeno y argón.

El período de tiempo de permanencia del nitruro de silicio parcialmente nitrogenado en el horno de cámaras o de asentamiento es dependiente de nuevo en lo esencial del dimensionamiento del horno y de la velocidad de paso del nitruro de silicio a su través, y es en promedio de 1 a 14 días.

5 La realización del procedimiento es en este caso preferiblemente tal que la reacción en la etapa b) se comience a una temperatura comprendida en el intervalo de 1.100 °C hasta 1.250 °C. Luego la temperatura es aumentada de manera preferida durante la reacción en la etapa b), en particular a 1.300 °C hasta 1.450 °C. El aumento de la temperatura se efectúa de manera preferida de un modo escalonado.

10 El nitruro de silicio obtenido en la etapa b) resulta por regla general como un granulado poroso en lo esencial de forma esférica, con un tamaño de partículas de 0,1 a 30 mm, de manera preferida de 0,5 a 25 mm. En el caso de que se desee, el granulado de forma esférica, en dependencia del tratamiento ulterior, puede ser molido para dar un polvo de nitruro de silicio en forma de partículas finas.

El nitruro de silicio preparado según el procedimiento conforme al invento tiene en este caso de manera preferida un contenido de la fase α de > 60 % en peso.

15 Con ayuda del procedimiento conforme al invento es posible, por consiguiente, preparar de una manera técnicamente sencilla un nitruro de silicio muy puro con una pureza de > 99,9 %, en particular de > 99,99 %, no necesitándose ningún otro tipo de etapas de purificación, tales como por ejemplo la lixiviación con ácidos inorgánicos.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento con mayor detalle.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 Un polvo de silicio con un tamaño de granos de < 20 μm y con una pureza de > 99,99 % de Si, siendo de < 40 ppm la suma de las impurezas metálicas allí contenidas, se añadió de una manera continua a un horno tubular atravesado por una corriente de nitrógeno (99,99 %), argón (> 99,99 %) e hidrógeno (> 99,99 %). En este caso se ajustó en la mezcla gaseosa un contenido de hidrógeno de 3,5 % en volumen, referido a la suma de nitrógeno y argón. La proporción de argón, referida a la de nitrógeno, estaba situada en 12 % en volumen. Las zonas de calentamiento del horno tubular se calentaron a 1.250, 1.330 y 1.350 °C. La velocidad de rotación del tubo era de 1,2 rpm (revoluciones por minuto), la reacción exotérmica se llevó a cabo a una presión parcial de la mezcla gaseosa de $1,01 \times 10^5$ (1,01 bares) y con un período de tiempo de permanencia en las zonas de reacción de 120 min., para dar un producto parcialmente nitrogenado. El granulado poroso, en lo esencial de forma esférica, que resultó en el intervalo de tamaños de granos de 1 a 25 mm, tenía un contenido de nitrógeno de en promedio 19,4 % en peso. Después de la transferencia de este granulado a un horno de cámaras estanco a los gases, con una atmósfera de nitrógeno, argón e hidrógeno en la relación de 34 : 60 : 6 % en volumen, siendo regulada la relación de nitrógeno/argón/hidrógeno de un modo correspondiente a la evolución progresiva de la reacción (en el caso de una rápida evolución de la reacción con una proporción de argón en la mezcla gaseosa más alta que en el caso de una lenta evolución de la reacción), el producto se convirtió químicamente de modo total en 10 días a una temperatura que comenzaba a 1.150 °C por aumento escalonado de la temperatura del horno hasta 1.410 °C. La proporción de nitrógeno en el gas de reacción se aumentó de un modo correspondiente al progreso de la reacción hasta llegar a 100 % de nitrógeno. La proporción de nitrógeno del nitruro de silicio obtenido era de 39,2 %, pudiendo retirarse el producto como un granulado poroso descohesionado de un modo correspondiente al intervalo inalterado de tamaños de granos del granulado parcialmente nitrogenado que se había empleado. El nitruro de silicio obtenido se molió en un molino de chorros ajustado de un modo correspondiente a un tamaño de granos de < 10 μm .

El análisis de las fases del producto obtenido mostró una proporción de la fase α de 85 % en el nitruro de silicio, la proporción restante se presentaba en la modificación β .

Ejemplo 2

45 Un polvo de silicio con un tamaño de granos de < 20 μm y con una pureza de > 99,99 % de Si, siendo de < 40 ppm la suma de las impurezas metálicas allí contenidas, se añadió de una manera continua a un horno tubular atravesado por una corriente de nitrógeno (99,99 %), argón (> 99,99 %), e hidrógeno (> 99,99 %). En este caso se ajustó en la mezcla gaseosa un contenido de hidrógeno de 3,5 % en volumen, referido a la suma de nitrógeno y argón. La proporción de argón, referida a la de nitrógeno, estaba situada en 19 % en volumen. Las zonas de calentamiento se calentaron a 1.150, 1.250 y 1.260 °C. La velocidad de rotación del tubo era de 1,1 rpm, y la presión parcial de la mezcla gaseosa era de $1,01 \times 10^5$ (1,01 bares). El período de tiempo de permanencia del polvo en el tubo rotatorio era de 180 minutos. Resultó un granulado poroso de forma esférica con un intervalo de diámetros de 0,5 a 15 mm, y un contenido promedio de nitrógeno de 17,8 % en peso.

ES 2 438 492 T3

5 El granulado parcialmente nitrogenado así obtenido se nitrogenó adicionalmente, en una carga a granel descohesionada en un horno de cámaras estanco a los gases calentado a 1.200°C, con una atmósfera de nitrógeno, argón e hidrógeno, siendo ajustada la atmósfera de nitrógeno, argón e hidrógeno en la relación de 54:40:6 % en volumen. La temperatura del horno se aumentó, hasta la terminación total de la recepción de nitrógeno en 7 días, escalonadamente hasta 1.405 °C. La relación de nitrógeno a argón se aumentó hasta 100 % de nitrógeno de modo correspondiente al progreso de la reacción. Del horno se sacó un nitruro de silicio que contenía en promedio 38,8 % de N como un granulado poroso descohesionado, de un modo correspondiente al intervalo inalterado de tamaños de granos del granulado parcialmente nitrogenado que se había empleado. A continuación, el
10 granulado de nitruro de silicio se molió en un molino de chorros a < 10 µm. El análisis de fases mostró un contenido de la fase α de 65 %.

El análisis promedio de los productos molidos mostró las siguientes impurezas.

Elemento	Concentración
	Ppm
Al	2
B	< 2
Ca	2
Co	< 1
Cr	< 2
Cu	< 1
Fe	6
K	< 1
Li	< 1
Mg	< 1
Mn	< 2
Mo	< 1
Na	< 2
Ni	< 2
Ti	< 3
V	< 1
W	< 1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un nitruro de silicio muy puro en dos etapas, caracterizado por que
 - a) se hace reaccionar un silicio muy puro con nitrógeno en un horno tubular rotatorio con una primera zona de temperaturas de 1.150 a 1.250 °C y con por lo menos otra zona de temperaturas de 1.250 a 1.350 °C en presencia de una mezcla gaseosa, que se compone de argón e hidrógeno, hasta llegar a un contenido de nitrógeno de 10 a 30 % en peso, y
 - b) el producto parcialmente nitrogenado procedente de la etapa a) se hace reaccionar en un horno de cámaras o de asentamiento, en un lecho en reposo, a 1.100 hasta 1.450 °C, con una mezcla de nitrógeno y eventualmente argón y/o eventualmente hidrógeno, hasta la terminación de la recepción de nitrógeno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polvo de silicio muy puro posee un tamaño de granos de < 100 µm, en particular un tamaño de granos de < 20 µm.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el silicio muy puro tiene una pureza de > 99,9 %, en particular de > 99,99 %.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque las impurezas metálicas en el silicio ascienden a < 100 ppm, de manera preferida a < 50 ppm.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que el horno tubular rotatorio posee una primera zona de temperaturas de 1.150 a 1.250°C y otras dos zonas de temperaturas de 1.250 a 1.350 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que el contenido de argón en la etapa a) es de 5 a 30 % en volumen, de manera preferida de 10 a 20 % en volumen, referido al contenido de nitrógeno.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que se emplea hidrógeno en la etapa a) en una proporción de 1 a 10 % en volumen, de manera preferida de 3 a 7 % en volumen, referida a la suma de nitrógeno y argón.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que la etapa de reacción a) se lleva a cabo en un horno tubular rotatorio en el intervalo de presiones de 1,01 a 1,8 bares.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que el período de tiempo de permanencia del polvo de silicio en la etapa de reacción a) es de 60 a 180 minutos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que la nitrogenación parcial de acuerdo con la etapa a) se lleva a cabo hasta llegar a un contenido de nitrógeno de 15 a 20 % en peso.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que en la etapa b) la proporción de nitrógeno en el gas de reacción se ajusta a 20 hasta 80 % en volumen y se aumenta hasta llegar a 100 % en volumen de nitrógeno de un modo correspondiente a la prescripción de reacción.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que la proporción de hidrógeno en la etapa b) es de 0 a 10 % en volumen, referida a la suma de nitrógeno y argón.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado por que el período de tiempo de permanencia del nitruro de silicio parcialmente nitrogenado en la etapa b) es de 1 a 14 días.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado por que el nitruro de silicio preparado en la etapa b) tiene una proporción de la fase α de > 60 % en peso.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado por que el granulado de nitruro de silicio producido en la etapa b) posee un tamaño de partículas de 0,1 a 30 mm, de manera preferida de 0,5 a 25 mm.