

文章编号: 0253-2239(2005)01-72-5

BaF₂ 替代 BaO 对钡镓锗酸盐玻璃光学性质的影响*

曹国喜^{1,2} 胡和方¹ 干福熹¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(² 河南安彩集团, 安阳 455000)

摘要: 在摩尔分数组成 $x(\text{BaO})$, $x(\text{Ga}_2\text{O}_3)$, $x(\text{GeO}_2)$ 为 0.20, 0.15, 0.65 的玻璃中, 分别以摩尔分数 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20 的 BaF₂ 替代 BaO, 研究了氟化物对玻璃折射率和光吸收性质的影响。结果表明, 在玻璃中加入氟化物, 玻璃折射率和色散降低, 玻璃的紫外吸收边向短波侧迁移, 而红外吸收边无明显变化。不含氟化物的氧化物玻璃中含有大量的 OH 基, 这些 OH 基在 2.24 μm 、2.97 μm 和 4.23 μm 附近引起光吸收, 在含氟化物的玻璃中, 2.24 μm 的吸收峰消失, 而 2.97 μm 和 4.23 μm 附近的吸收大大减弱。讨论了各 OH 基吸收峰的起源, 利用计算机技术对 2.97 μm 附近的 OH 基吸收峰进行了高斯峰分离。玻璃在 2.24 μm 的弱吸收可能来自 H₂O 分子的一个伸缩模和两个振动模的结合 ($\nu+2\rho$), 4.23 μm 吸收带是由与非桥 O 形成强氢键的 OH 基 (T-OH \cdots O⁻-T) 伸缩振动引起, 而中心位于 2.7~3.2 μm 的 OH 吸收带为受不同程度氢键影响的 OH 基伸缩振动吸收, 这些吸收带叠加导致 OH 吸收带出现非对称性加宽, 吸收中心随玻璃中 OH 含量不同发生移动。

关键词: 光学材料; 锗酸盐玻璃; 折射率; 吸收光谱; OH 基; 氟化物

中图分类号: TQ171.73⁺4 文献标识码: A

Effect of BaF₂/BaO Substitution on the Optical Properties of Barium GalloGermanate Glass

Cao Guoxi^{1,2} Hu Hefang¹ Gan Fuxi¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(² Henan Ancai Hi-Tech Co. Lt., Anyang 455000)

Abstract: The refractive index and optical absorption of glass were studied when the BaO was substituted by 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 (mole fraction) BaF₂ respectively in glass 0.20BaO-0.15Ga₂O₃-0.65GeO₂ (mole fraction). The results show that, when fluoride was introduced into glass, the refractive index and dispersion of glass decrease, and the ultraviolet absorption edge shifts to shorter wavelength, but the IR absorption edge doesn't move obviously. The glass without fluoride contains a great deal of OH group that cause optical absorption band at 2.24 μm , 2.97 μm and 4.23 μm . In the glasses containing fluoride, the 2.24 μm absorption band disappears; while the 2.97 μm absorption band and the 4.23 μm absorption band weaken obviously. The origin of every OH absorption band was also discussed and Gaussian separations of the 2.97 μm absorption band of OH group were carried out. The weak peak at about 2.24 μm maybe come from the combination of a stretching mode and two shaking modes of H₂O molecular ($\nu+2\rho$); the absorption band at 4.23 μm is caused by the stretching vibrations of the OH groups forming strong hydrogen bond with non-bridge oxygens (T-OH \cdots O⁻-T); the OH absorption band at about 2.7~3.2 μm can be attributed to the overlapping of stretching bands for the OH groups influenced by various species of hydrogen bond, which causes the asymmetric broadening of absorption band and the shifting of absorption center with OH group content.

Key words: optical materials; germanate glass; refractive index; absorption spectrum; OH group; fluoride

* 国防科工委资助课题。

作者简介: 曹国喜(1966~), 男, 河南人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士后。主要从事玻璃成分、玻璃性质方面的研究。E-mail: caoguoxi@public.zz.ha.cn.

收稿日期: 2003-12-17; 收到修改稿日期: 2004-08-27

1 引言

重金属锗酸盐氧化物玻璃具有较低的声子能、较宽的红外透过范围和良好的玻璃形成能力,在红外窗口材料应用方面具有广阔的应用前景^[1],但氧化物玻璃有含水量大的缺陷,重金属锗酸盐玻璃也不例外。锗酸盐玻璃在红外窗口特别是大型红外窗口应用方面要获得实际应用,以下几个关键问题必须得到解决:1)熔化温度高;2)粘度大。锗酸盐玻璃粘度非常大,这样在玻璃熔制时产生的气体不容易排除,浇注困难,容易产生气泡、条纹等缺陷,影响玻璃的质量,难于满足光学要求;3)水分去除。在制备锗酸盐玻璃的过程中,水分子很容易混入锗酸盐玻璃,导致 OH 基团存在于玻璃结构中。玻璃中的 OH 基会对玻璃光学性质产生很大影响。如在稀土离子掺杂的激光玻璃等发光玻璃中,OH 基引起荧光猝灭,荧光寿命和量子效率严重下降^[2~4];用作红外窗口的锗酸盐玻璃中的 OH 基,一方面造成玻璃容易失透,化学稳定性降低,另一方面会在 3 μm 处产生一个强吸收,玻璃在 3.0~4.0 μm 之间的信号传输也会受到很大影响。单靠玻璃熔制过程中的工艺措施无法消除水分的影响。如果受 OH 基吸收影响较大的波段处于窗口的主要工作区,OH 基的影响将是致命的。因此水分的去除是首先要解决的问题。在氧化物玻璃中加入氟化物有助于去除玻璃中的水分、降低玻璃粘度和熔制温度。本文以 BaO-Ga₂O₃-GeO₂ 系统玻璃为基础研究了氟化物对玻璃光学性质的影响。

2 实验过程

玻璃制备在硅碳棒电炉中进行,玻璃全部在铂坩埚中熔制。需要添加的组份包括 GeO₂, Ga₂O₃, BaO, BaF₂, 其中引入 GeO₂ 和 Ga₂O₃ 的原料分别为摩尔分数 0.99999 的高纯 GeO₂ 和摩尔分数 0.99999 的高纯 Ga₂O₃, 引入 BaO 和 BaF₂ 的原料分别为试剂级 BaCO₃ 和 BaF₂。

本章研究的玻璃主要以摩尔分数组成为 $x(\text{BaO}), x(\text{Ga}_2\text{O}_3), x(\text{GeO}_2)$ 为 0.20, 0.15, 0.65 的玻璃为基础,分别以各种含量的 BaF₂ 等摩尔替代 BaO,具体玻璃组成和编号列于表 1。

100 g 玻璃的配合料在 1400 °C 熔制 1.5 h,玻璃熔制过程中,在玻璃液中连续通 N₂ 气,熔制好的玻璃液降温到 1200 °C 出炉,在预热不锈钢模具上浇注成厚度不小于 8 mm 的玻璃块,分别在各玻璃的

T_g 温度附近退火 2 h,然后随炉冷却到室温。玻璃加工成 20 mm×20 mm×5 mm 玻璃平片,6 面抛光,用于光学性质测量。

表 1 玻璃组份

Table 1 Compositions of glasses

No.	Composition of glass (in mole fraction)			
	BaO	BaF ₂	Ga ₂ O ₃	GeO ₂
I-1	0.20	0	0.15	0.65
I-2	0.15	0.05	0.15	0.65
I-3	0.10	0.10	0.15	0.65
I-4	0.05	0.15	0.15	0.65
I-5	0	0.20	0.15	0.65

对玻璃进行的光学性能测量项目包括:1)玻璃的中红外透过光谱,测量范围 2.5~10 μm(4000~1000 cm⁻¹),测试设备为 Nicolet FT-IR 红外光谱仪;2)紫外到近红外透射光谱,测量范围 0.2~2.5 μm,测试设备为 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪;3)折射率,玻璃的折射率 n 的测量在 V 棱镜折射仪上进行,用氢灯(486.1 nm),钠灯(589.3 nm)和氢灯(656.3 nm)作为标准光源,分别测得玻璃样品的 n_F 、 n_D 和 n_C 。

3 实验结果

3.1 玻璃折射率变化

在玻璃中以 BaF₂ 替代 BaO 使玻璃折射率降低,不同标准光源下测得的玻璃的折射率 n_F 、 n_D 和 n_C 随 BaF₂ 含量的变化如图 1 所示。玻璃折射率随 BaF₂ 含量增加连续下降,但下降曲线在 BaF₂ 约 0.1 摩尔分数处出现转折,在 BaF₂ 含量小于 0.1 摩尔分数时玻璃折射率下降较快。

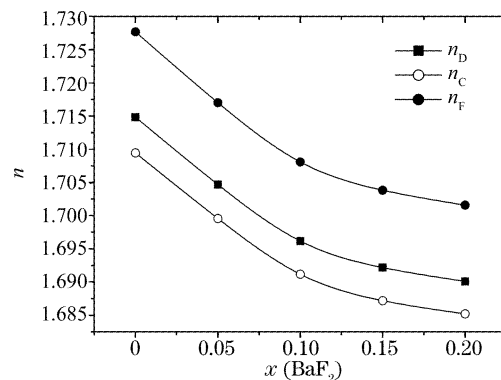


图 1 BaF₂ 对折射率的影响

Fig. 1 Effect of BaF₂ substitution on the refractive indexes of glasses

根据柯西色散公式对玻璃的折射率色散进行估算:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2, \quad (1)$$

式中 λ 为波长, A 和 B 为与色散有关的常数。根据(1)式和折射率测量结果计算不同 BaF_2 含量玻璃的色散常数,同时计算了玻璃的阿贝数 ν ,计算公式为

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}, \quad (2)$$

BaF_2 替代 BaO 对玻璃色散常数 B 和阿贝数 ν 的影响如图 2 所示。随着玻璃中 BaF_2 含量增加,色散常数 B 减小,而阿贝数增加,表明玻璃色散减小。

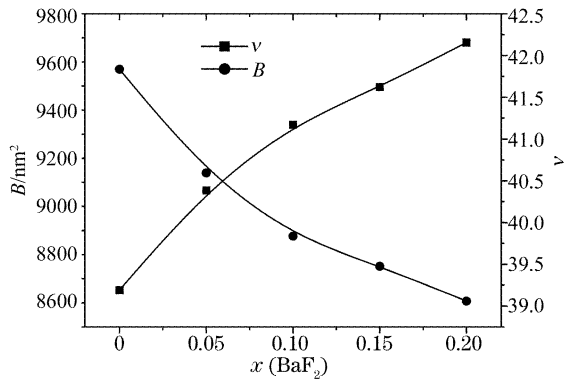


图 2 BaF_2 对色散常数 B 和阿贝数 ν 的影响
Fig. 2 Effect of BaF_2 content on the dispersion constant B and Abbe number ν

3.2 BaF_2 替代 BaO 对玻璃光吸收的影响

3.2.1 BaF_2 替代 BaO 对玻璃紫外吸收影响

BaF_2 替代 BaO 对玻璃紫外吸收边带的影响如图 3 所示,随玻璃中 BaF_2 含量增加,玻璃的紫外吸收边带向短波迁移。图 4 为吸光率(光密度)分别为 1、2 和 3 时对应波长与 BaF_2 含量的关系。图 4 更直观地反映了 BaF_2 对玻璃紫外吸收边带的影响。当 BaF_2 摩尔分数小于 0.15 时,玻璃紫外吸收边带向短波侧的迁移量几乎与 BaF_2 含量呈线性关系,但 BaF_2 摩尔分数大于 0.15 时,紫外吸收边带的迁移幅度减缓。

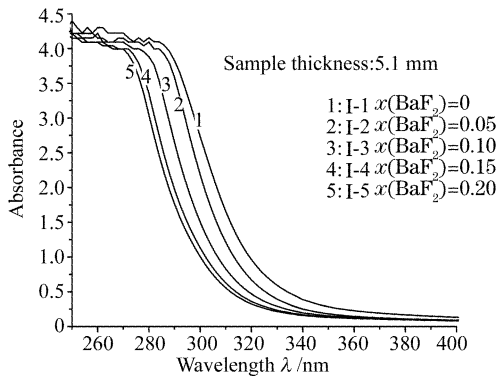


图 3 BaF_2 对玻璃紫外吸收边带的影响
Fig. 3 Variation of the ultraviolet absorption edge of glass as $x(\text{BaF}_2)$

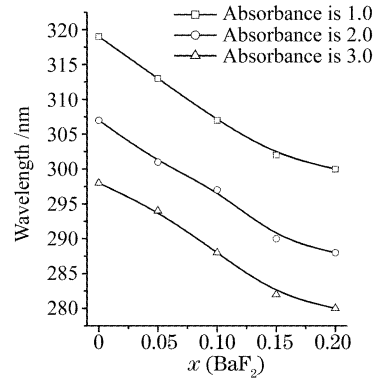


图 4 不同吸收率下 BaF_2 含量与波长关系
Fig. 4 Variations of wavelength as BaF_2 at various absorbance

3.2.2 BaF_2/BaO 替代对玻璃红外吸收影响

图 5 为不同 BaF_2 含量的 I-1~I-5 玻璃在中红外波段的吸收光谱,在玻璃中加入氟化物对玻璃的红外吸收边带无明显影响,但玻璃红外吸收谱中的 OH 基吸收明显减小。

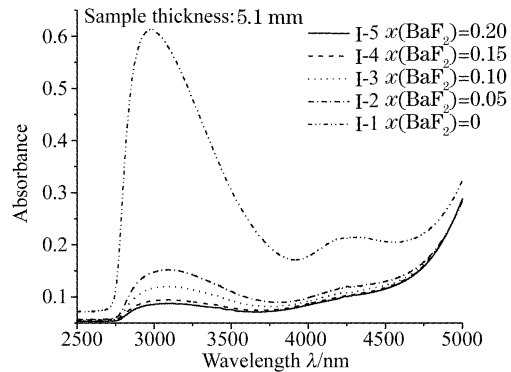


图 5 中红外吸收光谱
Fig. 5 Infrared absorption spectra of glasses

图 6 为 I-1 和 I-5 玻璃的全波段透过光谱。不含氟化物的 I-1 玻璃在约 $3 \mu\text{m}$ 处有一个非常强的吸收峰,该峰为玻璃中自由 OH 基的吸收;玻璃 I-1 在约 $4.23 \mu\text{m}$ 处有一个相对较弱的吸收峰,同时, I-1 玻璃在约 $2.24 \mu\text{m}$ 处有一弱吸收(见图 6 中放大图)。在玻璃中加入氟化物后,玻璃中 OH 基的吸收大大减弱,

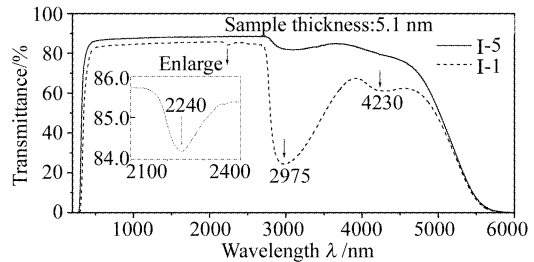


图 6 I-1 和 I-5 玻璃的透过光谱
Fig. 6 Infrared transmission spectra of glasses I-1 and I-5

其中 4.23 μm 处 OH 基的吸收峰变得不明显, 但该波段的吸收较大仍与之相关, 2.24 μm 处吸收峰消失。

从 5 图中可以看出, 氟化物对 OH 基吸收的降低非常明显, 表明在玻璃中引入氟化物具有很好的除水作用。

4 讨 论

4.1 玻璃的折射率和吸收边带

实验结果表明, 玻璃折射率随 BaF₂ 摩尔分数的增加而持续下降。根据测量结果, 玻璃密度随 BaF₂ 摩尔分数有所波动, 但变化不大, 表明密度对玻璃折射率的变化贡献很小, 折射率的变化主要是由于 F⁻ 离子的分子折射度小引起的。由于 F⁻ 离子极化率小于 O²⁻ 离子, 因此 F⁻ 离子具有比 O²⁻ 离子小的分子折射度。随着玻璃中 F⁻ 离子摩尔分数的增加, 玻璃折射率下降, 色散减小。

在锗酸盐氧化物玻璃中, 氟化物的引入引起玻璃紫外吸收边带向短波迁移, 而红外吸收边带无明显变化, 其原因是由于玻璃紫外吸收对玻璃能级变化比较敏感。引起玻璃能级变化的因素包括成分因素, 也包括杂质、缺陷等, 这里主要是 O²⁻ 离子和 F⁻ 离子的亲电势不同造成的, 由于 F⁻ 离子的亲电势 (4.03 eV) 大于 O²⁻ 离子的亲电势 (3.80 eV), 在氧化物玻璃中引入 F⁻ 离子使玻璃的禁带变宽, 电子从价带跃迁到导带需要更大的能量, 于是玻璃的紫外吸收边向短波迁移。而玻璃红外吸收边带位置主要由玻璃主体网络成分 (即 Ga-O 和 Ge-O 键) 的声子能决定, 少量的 F (玻璃成分分析显示 F 的损失约 70%) 对玻璃声子能影响不大。

实验结果显示, 玻璃的折射率、色散、紫外吸收边带等均在 BaF₂ 摩尔分数为 0.15 处呈转折趋势。其主要原因可以解释为: 随着玻璃中 F⁻ 离子含量的增加, 增量的 F⁻ 离子对上述性质的影响效应减弱, 即类似于饱和效应; 此外, 还可能与 F 的挥发和工艺条件差异有关。由于 F 的挥发, 上述实验结果中给出的氟化物含量只是名义含量, 因此结果可能会受到工艺过程差异的影响, 对此尚需进一步研究。

4.2 OH 基吸收

图 5 和图 6 结果显示, 含氟化物的玻璃的 OH 基吸收大幅度降低, 其机理是: 在玻璃熔制过程中, F⁻ 离子与 H⁺ 反应生成 HF 挥发, 减少了玻璃中 H 的含量。

研究表明^[5~8], 玻璃中 OH 的吸收带位置与玻璃

的种类和组成有关, 石英玻璃 OH 基吸收带位于 2.75 μm , 氧化硼玻璃中位于 2.85 μm , 四硼酸钠玻璃中位于 2.95 μm , 在熔融偏磷酸中位于 3.2 μm 。在硅酸盐玻璃中存在 3 个峰位置明显不同的 OH 伸缩带 (I、II 和 III): 带 I 位于 3600 cm^{-1} , 带 II 和带 III 分别位于 2800 cm^{-1} 和 2350 cm^{-1} 附近。Si-OH 形式中的质子和与玻璃网络或孤立阳离子连接的 O (“受主 O”) 作用形成氢键, OH 基吸收带的位置主要受氢键强度的控制。Scholze 将上述 3 个带归因于 3 种不同类型的键构型: Si-OH 与桥氧弱相互作用形成带 I; Si-OH 与连接于网络上的非桥 O 形成强氢键形成带 II; Si-OH 与孤立硅酸盐阴离子形成非常强的氢键给出带 III。不同的 OH 吸收带位置对应不同强度的氢键, 这一观点得到广泛的认同。但不同的玻璃中各吸收带的位置会发生变化, 而且某些吸收带的出现明显与玻璃成分有关。在含水量少的玻璃中不一定能观察到所有的吸收带。H₂O 的 H-O-H 伸缩振动频率出现于 3500~3600 cm^{-1} , 而 H-O-H 弯曲振动频率出现于 1640 cm^{-1} ^[5~8]。在含水量较大的玻璃中, 各种振动模的结合会产生许多结合振动吸收。如在硅酸盐玻璃中, 4500 cm^{-1} 的吸收带归属于 SiOH 的伸缩模和弯曲模的结合 ($\nu+\delta$), 还可能包括 H₂O 分子的一个伸缩模和两个振动模的结合 ($\nu+2\rho$)^[6]。Hosono 等^[9]研究了 Na₂O-GeO₂ 玻璃的红外光谱, 也观察到了上述 3 种吸收带, 但在 GeO₂ 玻璃中只观察到 3600 cm^{-1} 的吸收带, 在 5Na₂O-95GeO₂ 玻璃中吸收带中心移到 3550 cm^{-1} , 在含有大量非桥氧的 $x(\text{Na}_2\text{O}), x(\text{GeO}_2)$ 为 0.28, 0.72 的玻璃中观察到了明显的 2800 cm^{-1} 和 2350 cm^{-1} 吸收带。

综上所述, 中心位于 2.7~3.2 μm 附近的 OH 吸收带属于受不同程度氢键影响的 OH 基伸缩振动吸收, 尽管通常称其为“自由”OH 基吸收, 其实引起该吸收的 OH 基并非完全自由。本文中的各种锗酸盐玻璃在 2.9~3.2 μm 之间的吸收带显然是 T-OH (T=Ge, Ga) 结构中的 OH 基伸缩振动吸收, 尽管实验结果中未观察到单独的 2800 cm^{-1} (3.57 μm) 吸收带, 但 OH 吸收带的严重宽化表明存在多种振动模。实际上, 玻璃中的 OH 基不仅以单体形式存在, 也可能通过氢键作用形成各种聚合体, 因此可能存在各种中间形式的振动模。这些振动模的吸收带介于参与聚合的单体吸收带之间, 因此很难严格地将各吸收带区分开来。对图 5 中 I-1 和 I-5 玻璃的主 OH 吸收带进行高斯分离, 分离结果如图 7 所示。图中实线为原谱, 虚线为分离的高

斯型子谱,点线为拟合谱(几乎全部与原谱重合),图中同时标出了各分离峰的中心波长。高斯分离范围从吸收带前的直线段结束点到吸收带后的直线段开始点。在多种高斯分离方案中,采用6峰分离方案的拟和结果与原谱最接近。图7中I-1和I-5玻璃的各分离峰位置基本一致,I-1玻璃的子峰分别为 3536.8 cm^{-1} 、 3453.0 cm^{-1} 、 3330.0 cm^{-1} 、 3147.6 cm^{-1} 、 2973.4 cm^{-1} 和 2678.9 cm^{-1} ,I-5玻璃的子峰分别为 3522.0 cm^{-1} 、 3435.8 cm^{-1} 、 3308.8 cm^{-1} 、 3155.7 cm^{-1} 、 2980.8 cm^{-1} 和 2685.9 cm^{-1} 。无法严格地说明上述各分离峰的物理意义,但可明确说明的是 $3\text{ }\mu\text{m}$ 附近OH吸收带是由多种类型O-H振动模吸收的综合结果。这些OH基类型包括自由水分子中的OH基、受不同强度氢键影响的OH、通过氢键结合的聚合型OH基等,水分含量不同的玻璃中各类型OH基吸收强度不同,这些吸收带叠加导致OH吸收带出现非对称性加宽,吸收中心随玻璃中OH含量产生移动。

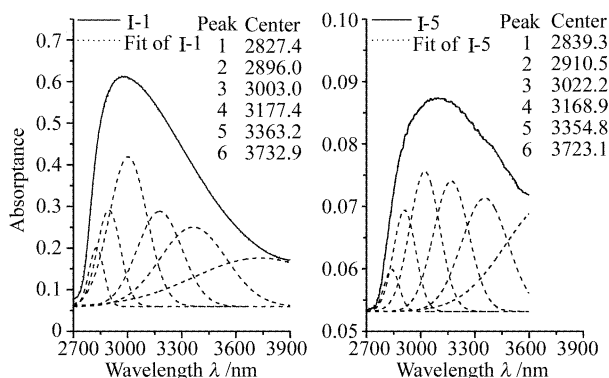


图7 I-1和I-5玻璃的OH吸收带的高斯拟合

Fig. 7 Gauss fit of OH absorption band of glasses I-1 and I-5

与硅酸盐玻璃类似,I-1玻璃在 $4.23\text{ }\mu\text{m}$ (2364 cm^{-1})的吸收带是由与非桥O形成强氢键的OH基($\text{T-OH}\cdots\text{O}^-$ -T)伸缩振动引起的。吸收带也明显宽化,表明存在多种振动模的重叠。在玻璃中加入氟化物后,玻璃中的OH基浓度大大降低,使该吸收峰强度减弱,I-1玻璃在 $2.24\text{ }\mu\text{m}$ (4464 cm^{-1})附近的弱吸收完全消失。该吸收很可能来自 H_2O 分子的一个伸缩模和两个振动模的结合($\nu+2\rho$)^[6],由于氟化物的作用使玻璃中分子型的水大大减少或消失,在含F玻璃中观察不到该吸收峰。

5 结 论

研究表明,在钡镓锗酸盐氧化物玻璃中加入氟化物,使玻璃折射率和色散降低,玻璃的紫外吸收边随玻璃中氟化物含量增加向短波侧迁移,而红外吸收边无明显变化。玻璃中的OH基受氢键作用影响,形成各种类型的振动模。纯氧化物的锗酸盐玻璃含大量的水,这些水份以水分子或结合OH的形式存在,这些OH基在 $2.24\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.97\text{ }\mu\text{m}$ 和 $4.23\text{ }\mu\text{m}$ 附近引起光吸收。其中, $2.24\text{ }\mu\text{m}$ 的吸收峰可能来自 H_2O 分子, $2.97\text{ }\mu\text{m}$ 的吸收带为水分子中的OH和受不同强度氢键影响的结合OH的伸缩振动吸收的叠加, $4.23\text{ }\mu\text{m}$ 吸收峰来自受强氢键作用的OH的振动吸收。在玻璃中加入氟化物后, $2.24\text{ }\mu\text{m}$ 的吸收峰消失,而 $2.97\text{ }\mu\text{m}$ 和 $4.23\text{ }\mu\text{m}$ 附近的吸收大大减弱。

参 考 文 献

- 1 Sanghera J. S., Bayya S. S., Wojcik J. *et al.*. Barium-Gallium-Germanate (BGGO) glass and glass-ceramics for IR window applications[C]. *Proc. 12th. Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials*, Florianópolis-S. C., Brazil, 2000. 15~20
- 2 Jiang Chun, Zhang Junzhou, Zhuo Dunshui. Investigation on removal of OH group in $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ and $\text{R}_2\text{O-BaO-P}_2\text{O}_5$ system phosphate laser glasses by means of RAP method[J]. *Chin. J. Laser*, 1996, **A23**(2): 182~186 (in Chinese)
姜 淳,张俊洲,卓敦水. $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{R}_2\text{O-BaO-P}_2\text{O}_5$ 系统磷酸盐激光玻璃 RAP 法除水的研究[J]. *中国激光*, 1996, **A23**(2): 182~186
- 3 Zhang Hua, Huang Guosong, Xu Shixiang *et al.*. The influence of fluorescence lifetime and loss in phosphate laser glass on its gain property[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(9): 1186~1191 (in Chinese)
张 华,黄国松,徐世祥等. 磷酸盐钨玻璃的荧光寿命和损耗对激光增益特性的影响[J]. *光学学报*, 1998, **18**(9): 1186~1191
- 4 Zhang Debao, Dai Nengli, Qi Changhong *et al.*. Spectroscopic and upconversion fluorescence properties of Er^{3+} doped aluminosilicate glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 505~510 (in Chinese)
张德宝,戴能利,祁长鸿等. 掺铒铝硅酸盐玻璃光谱和上转换荧光性质研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 505~510
- 5 Davis K. M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **201**(3): 177~198
- 6 Zarubin D. P.. Infrared spectra of hydrogen bonded hydroxyl groups in silicate glasses[J]. *Phys. Chem. Glasses*, 1999, **40**(4): 184~192
- 7 R. V. Adams. Infra-red absorption due to water in glass[J]. *Phys. Chem. Glasses*, 1961, **2**(2): 39~49
- 8 Bartholomew R. F., Butler B. L., Hoover H. L. *et al.*. Infrared spectra of a water-containing glass[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980, **63**(2): 481~485
- 9 Hosono H., Abe Y.. Temperature dependence of infrared absorption spectra of hydroxyl groups in soda germanate glasses[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(1): 44~48